I. Versuche zur Synthese von ungesättigten Verbindungen der Fettreihe.

II. Versuche zur Einführung von Substituenten in symmetrische Diarylparaffine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Otto Koscielski.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Donnerstag den 31. Juli 1913 mittags 1 Uhr
in der Aula Leopoldina der Universität.

Vortrag:

Neuere Reduktions- und Oxydationsmethoden der organischen Chemie

und Promotion.

Breslau 1913
Druck von Wilh. Gottl. Korn.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Schlesichen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Referent: Professor Dr. **v. Braun**.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Mai 1913.

Dem Andenken
meiner Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institute der Universität auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. **v. Braun**

ausgeführt.

Für die stete Förderung meines Studiums spreche ich meinem hochverehrten Lehrer an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aus.

Versuche zur Synthese von ungesättigten Verbindungen der Fettreihe.

Die bisherigen Methoden zur Synthese von ungesättigten Verbindungen der Fettreihe legen mit wenigen Ausnahmen die doppelte Bindung nicht allzuweit entfernt von der das Molekül charakterisierenden Gruppe[1]). Was bis vor kurzem noch vollkommen fehlte, war ein Weg, der zu ungesättigten Halogenverbindungen mit weit von der Doppelbindung entferntem Halogen führte. Die Synthese von Alkylenhalogeniden, die dieser Bedingung entsprechen, ist erst in ganz jüngster Zeit von J. v. Braun in Angriff genommen worden[2]).

Ein gangbarer Weg zum Aufbau derartiger Halogenverbindungen führt von Tribromiden aus, die zwei Bromatome benachbart tragen, und fußt auf einer Beobachtung, die J. v. Braun beim 1. 4. 5. Tribromhexan (einem Nebenprodukt bei der Aufspaltung des α-Pipecolins mit Phosphorpentabromid) machte[3]). Wird nämlich dieses Tribromhexan in ätherischer Lösung mit Magnesium versetzt, so zeigt sich, daß die benachbarten Bromatome einfach herausgenommen werden, indem sich dafür die doppelte Bindung einstellt, während das dritte Bromatom in der gewöhnlichen Weise nach Grignard reagiert. Läßt man nun darauf Jod oder noch besser Jodacetonitril

---

[1]) Eine Zusammenstellung dieser Methoden findet sich im theoretischen Teil der dasselbe Gebiet behandelnden Dissertation von A. Schmatloch (Breslau 1912).

[2]) B. **45**, 1246 (1912).

[3]) B. **44**, 1039 (1911).

einwirken, so erfolgt in glatter Weise Bildung von Jodhexylen[1]).

$$BrMg\,CH_2\,(CH_2)_2.CH : CH\,.\,CH_3 + JCH_2CN = J(CH_2)_3.CH : CH.CH_3 + BrMg.CH_2CN.$$

Analog mußten aus Tribromiden $Br.(CH_2)x\,CHBr.CH_2\,Br$ durch Behandeln mit Magnesium in ätherischer Lösung und nachherige Einwirkung von Jodacetonitril die ungesättigten Jodide von der allgemeinen Formel $J.(CH_2)x\,.\,CH : CH_2$ entstehen, die also die doppelte Bindung endständig tragen.

Zur Synthese der Tribromide vom eben erwähnten Typus existiert vorläufig nur ein Weg, der von ungesättigten Äthern der allgemeinen Formel $R.O.(CH_2)x.CH : CH_2$ ausgeht. Wird an die doppelte Bindung dieser Äther Brom angelagert, und unterwirft man dann die Dibromide, um R abzuspalten, der Verseifung mit Bromwasserstoff, so erhält man die gewünschten Tribromide.

Die ganze Frage läuft also darauf hinaus, Äther mit endständigen doppelten Bindungen zu erhalten.

Der natürlichste Weg, die Abspaltung von Jodwasserstoff aus den endständig gejodeten Äthern $R.O.(CH_2)x.J$, die J. v. Braun leicht zugänglich gemacht hat[2]), kommt kaum in Betracht, da die Gefahr der Verschiebung der doppelten Bindung bei dieser Operation sehr nahe liegt.

Viel aussichtsreicher ist es dagegen, die doppelte Bindung durch Destillation der quarternären Ammoniumhydroxyde $R.O.(CH_2)x.N(CH_3)_3\,OH$, die ja aus den gejodeten Äthern leicht zu gewinnen sind, zu erhalten.

Quarternäre Ammoniumbasen unterliegen bekanntlich, wie schon A. W. Hofmann zeigte, einer thermischen Dissoziation derart, daß sich bei der Destillation einerseits Methylalkohol abspaltet unter Bildung einer ge-

---

[1]) B. **44**, 3062 (1911).
[2]) B. **39**, 4110 (1906).

mischten tertiären Base $R.CH_2.CH_2.N.(CH_3)_3OH$ = $R.CH_2.CH_2N.(CH_3)_2 + CH_3OH$, andererseits unter Abspaltung von $N(CH_3)_3$ und H_2O ein Olefin mit endständiger Doppelbindung $R.CH=CH_2$ gebildet wird.

Durch die Ergebnisse der Untersuchungen J. v. Brauns über den thermischen Zerfall einer ganzen Reihe von Ammoniumhydroxyden, auch solcher, die eine Äthergruppe enthalten, läßt sich mit ziemlicher Sicherheit der qualitative als auch der quantitative Verlauf der Spaltung eines beliebigen quarternären Hydroxyds vorherbestimmen[1]).

Nun stellte aber J. v. Braun im Gegensatz zu früheren Anschauungen fest, daß das am Stickstoff befindliche Alkyl vom Hexyl ab bei der Destillation nicht mehr allein Olefin liefert, sondern auch zum Teil den entsprechenden Alkohol[2]). Da sich quarternäre Hydroxyde vom Äthertypus $R.O.(CH_2)x.N.(CH_3)_3OH$ aus Analogiegründen ebenso verhalten werden, wenn x größer als 5 ist, d. h. kein reines Olefin mehr liefern werden, so ist die Darstellung von ungesättigten Äthern (und daher auch von Tribromiden) durch Destillation der quarternären Ammoniumhydroxyde nur auf die Typen beschränkt, in denen x nicht größer als 5 ist, d. h. auf R-Oxybutylen und R-Oxyamylen.

Das niedrigste Glied, Phenoxybutylen, ($R=C_6H_5$), wurde von J. v. Braun und H. Deutsch nach dieser Methode gewonnen und in 1.3.4 Tribrombutan übergeführt[3]).

Wie aus diesen Erörterungen hervorgeht, kann man bei den höheren Homologen des R-Oxybutylens (vom R-Oxyhexylen ab) die endständige Doppelbindung nicht mehr dadurch herstellen, daß man von den entsprechenden Jodiden ausgeht und daraus (durch Destillation der quartären Ammoniumhydroxyde) Jodwasserstoff abspaltet, sondern

[1]) Ann. **382**, 1 (1911); Ann. **386**, 273 (1912).
[2]) Ann. **382**, 9 (1911).
[3]) B. **44**, 3702 (1911).

man muß bei der Synthese dieser ungesättigten Äther versuchen, die endständige Doppelbindung schon in die Bausteine des Moleküls zu legen. Dies gelang auch J. v. Braun, indem er die alte Beobachtung Tiffeneau's[1]), daß Allylbromid mit einer organischen Magnesiumverbindung unter Halogenmagnesiumabspaltung und Erhaltung der doppelten Bindung reagiert, für seine Zwecke verwertete.

Bei früheren Versuchen, die sich mit der Anwendbarkeit der Grignard'schen Reaktion auf Äther vom Typus $R.O.(CH_2)x.J$ beschäftigten, hatte er gefunden, daß in den höheren Reihen vom R-Oxybutyljodid ab die erwünschte Reaktion nach Grignard stets eintrat.[2])

Vom Phenoxybutyljodid und Phenoxyamyljodid ausgehend, gelang es ihm und seinen Mitarbeitern auf diese Weise, sowohl zum Phenoxyheptylen als auch zum Phenoxyoctylen zu gelangen.[3])

Eine Zusammenfassung der bisher erreichten Resultate zeigt, daß in den homologen Reihen vom R-Oxybutylen bis zum R-Oxyoctylen und vom 1.3.4 Tribrombutan bis zum 1.7.8 Tribromoctan zwei Lücken bestehen; es fehlen sowohl die Tribromide mit fünf und sechs Kohlenstoffatomen als auch die dazu gehörigen ungesättigten Äther.

Diese Lücke zum Teil auszufüllen und das R-Oxyamylen nebst dem 1.4.5 Tribrompentan darzustellen, war die Aufgabe, die ich mir stellte. Ein wichtiger Punkt hierbei war die Wahl von R. Die Erfahrungen, die J. v. Braun und seine Mitarbeiter sowohl bei dem niedrigsten Gliede als auch in den höheren Reihen gemacht hatten, hatten ergeben, daß man, was die Ausbeute an ungesättigtem Äther betrifft, besser fuhr, wenn man für R den Phenylrest statt des Amylrestes wählte, da die Amyläther im Vakuum zu leicht flüchtig sind.

---

[1]) C. r. **139** 481 (1904).
[2]) B. **45**, 1247 (1912.)
[3]) B. **45**, 1247 (1912).

Dagegen hatte sich aber wieder gezeigt, daß die Verseifung beim ungesättigten Phenyläther in viel schlechterer Ausbeute erfolgte wie beim entsprechenden Amyläther.

Um die Gültigkeit dieses Satzes auch in der von mir gewählten Reihe zu prüfen, ging ich sowohl vom ε-Phenoxyamyljodid $C_6H_5.O.(CH_2)_5.J$ als auch vom ε-Amyloxyamyljodid $C_5H_{11}.O.(CH_2)_5.J$ aus an die Synthese des 1.4.5 Tribrompentans. Bei den Untersuchungen zeigte sich aber bald, daß der Amylamylenäther so leicht flüchtig ist, daß er nur in geringer Ausbeute entsteht. Deswegen wurde seine Verarbeitung zum Tribrompentan aufgegeben.

Für die Synthese des Tribrompentans mußte ich also vom ε-Phenoxyamyljodid ausgehen, und es gelang mir, trotz der schlechten Ausbeuten bei der Abspaltung des Phenolrestes soviel davon zu gewinnen, daß eine einwandfreie Ortsbestimmung der drei Bromatome ausgeführt werden konnte. Diese wurde in der Weise durchgeführt, daß das Tribrompentan nach Grignard (mit 2 Atomen Mg) zur 1. Hexencarbonsäure umgesetzt $CH_2:CH.CH_2.CH_2CH_2CO\,OH$ und diese mit Kaliumpermanganat zur Glutarsäure oxydiert wurde.

Für die Synthese der niedrigen Glieder ungesättigter Halogenalkylene stellt aber der Weg über ungesättigte Äther und Tribromide nicht die einzige Möglichkeit dar. Man kann dasselbe Ziel voraussichtlich auch erreichen, wenn man von Basen vom Typus $Cl.(CH_2)x\,N(CH_3)_2$ ausgeht.

Wird an diese Jodmethyl angelagert und Jod gegen Hydroxyl ausgetauscht, so kann man sicherlich die endständig chlorierten quarternären Ammoniumhydroxyde $Cl.(CH_2)\,x\,N.(CH_3)_3OH$ erhalten, die ihrerseits der Destillation unterworfen werden können und dabei voraussichtlich nach folgendem Schema zerfallen werden:

$$Cl.(CH_2)x.N.(CH_3)_3.OH$$

$$= 1)\ Cl.(CH_2)x.N(CH_3)_2 + CH_3.OH$$

$$2)\ Cl.(CH_2)x\text{-}2.CH:CH_2 + H_2O + N(CH_3)_3.$$

Da die vorhin mehrfach erwähnten Destillationsprodukte $R.O.(CH_2)_x.N(CH_3)_2$ nach der Verseifung mit HCl Basen von dem gewünschten Typus ergeben, so lag es nahe, auch diesen Weg zu untersuchen.

Natürlich läßt sich dieser Weg nur dann einschlagen, wenn das am Stickstoff sitzende Alkyl nicht mehr als sechs CH_2 Gruppen mit unmittelbarer Kohlenstoffbindung trägt.

Experimentell sollte diese Methode bei der Synthese des 1.5 Amylenchlorids aus $C_5H_{11}.O.(CH_2)_5.N(CH_3)_2$ erprobt werden. Da aber die Menge, der zur Verfügung stehenden Ausgangsbase zu gering war, konnte eine genaue Untersuchung des wirklichen Reaktionsverlaufs nicht angestellt werden.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial im weiteren Sinne diente 1.5 Dichlorpentan, das nach J. v. Braun durch die Chorphosphoraufspaltung des Piperidins gewonnen wurde. Das daneben entstandene Benzonitril wurde nach Pinner eliminiert, indem in das mit der berechneten Menge Alkohol versetzte Gemisch von Dichlorpentan und Benzonitril ein kleiner Überschuß der berechneten Menge von HCl eingeleitet wurde. Das Benzonitril schied sich dabei als salzsaures Salz des Imidäthers $C_6H_5.C.(OC_2H_5):NH.HCl$ quantitativ ab.

Das 1.5. Dichlorpentan wurde einerseits mit Natriumamylat in den ε-Chloramylamyläther übergeführt und dieser mit Natriumjodid zu dem reaktionsfähigeren ε-Jodamylamyläther $C_5H_{11}.O.(CH_2)_5.J$ umgesetzt, andererseits wurde es mit Natriumphenolat in das entsprechende ε-Phenoxyamylchlorid und dieses durch Natriumjodid in das reaktionsfähigere ε-Phenoxyamyljodid $C_6H_5.O.(CH_2)_5.J$ übergeführt.

Amyloxyamyltrimethylammoniumhydroxyd.
$C_5H_{11}.O.(CH_2)_5.N.(CH_3)_3.OH$.

45 g ε-Jodamylamyläther wurden mit etwas mehr als einem Mol. Trimethylamin (in 33 % alkoholischer Lösung) in der Wasserbadkanone 4 Stunden lang erhitzt. Zum Teil bildete sich dabei ein weißes in Alkohol unlösliches Salz, das abfiltriert wurde. Durch seinen Schmelzpunkt bei 278° wurde es als das Jodmethylat des 1.5-Dijodpentans identifiziert. Es wurde auf diese Weise festgestellt, daß der von mir hergestellte ε-Jodamylamyläther zu 10 % mit Dijodpentan verunreinigt war.

Die von dem ausgefallenen Salze abfiltrierte alkoholische Lösung wurde mit Äther gefällt. Das quarternäre Jodmethylat des ε-Jodamyl-amyläthers fiel, da es stark hygroskopisch ist, als Öl aus. Um es zu charakterisieren, wurde ein kleiner Teil davon durch Schütteln mit Silberchlorid in das Chlorid umgesetzt und dieses mit Platinchlorid versetzt. Das Doppelsalz fiel in gelben Nadeln aus, die bei 104° schmolzen.

0.1629 g Substanz: 0,0386 g Pt
$C_{26}H_{60}O_2Cl_8Pt$ Ber: 21,50 % Pt Gef: 21,48 % Pt.

Der übrige Teil des mit Äther gefällten quarternären Jodmethylats wurde mit Wasser versetzt und der Äther entfernt. Die ätherfreie, wäßrige Lösung wurde mit 1½ Mol frisch bereitetem, reinem, wäßrigem Silberoxyd zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann in der Wärme geschüttelt, um Jod gegen Hydroxyl auszutauschen. Nach beendeter Umsetzung wurde von dem Gemenge von Silberoxyd und Silberjodid abfiltriert, die Filterrückstände sehr sorgfältig bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen und die wäßrige Lösung der Base auf dem Wasserbade eingeengt. Nach dem Abfiltrieren vom gelöst gewesenen und nun abgeschiedenen Silber wurde die Base der Destillation unterworfen.

Amylamylenäther $C_5H_{11}.O.(CH_2)_3.CH:CH_2$ und Amyloxyamyldimethylamin $C_5H_{11}.O.(CH_2)_5.N.(CH_3)_2$.

Die Destillation wurde bei gewöhnlichem Druck über freier Flamme ausgeführt. Zum Auffangen der Spaltungsprodukte diente eine mit Eiswasser gekühlte Vorlage, die durch einen Vorstoß mit dem Kühler verbunden war. Infolge der großen Oberflächenspannung des quarternären Ammoniumhydroxyds und des dadurch bedingten starken Schäumens gestaltete sich die Destillation sehr schwierig und zeitraubend. Sie wurde so lange fortgeführt, bis sich der im Kolben abscheidende Rückstand stürmisch zersetzte.

Die Spaltung verlief in der erwarteten Weise. Es wurden einerseits gebildet der ungesättigte Äther $C_5H_{11}.O.(CH_2)_3.CH:CH_2$ Trimethylamin und Wasser, andererseits die tertiäre Base $C_5H.O.(CH_2)_5N(CH_3)_2$ und Methylalkohol. Die Trennung der erhaltenen Spaltungsprodukte geschah in der gewöhnlichen Weise mit verdünnter Salzsäure. — Das Destillat wurde in der Kälte mit verdünnter Salzsäure versetzt, um die Base zu binden, und dann der ungesättigte Äther in Äther aufgenommen. Aus der abgelassenen salzsauren Schicht wurde durch überschüssiges Kali die Base in Freiheit gesetzt, die nun ihrerseits in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösungen mit Chlorkalzium wurden beide im Vakuum destilliert.

Der ungesättigte Äther ging nach einem geringen Vorlauf zwischen 45 bis 50° unter 7 mm Druck über; die Ausbeute betrug 3 g.

Er stellt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit dar.

0,1607 g Subst.: 0.4500 CO_2; 0,1851 H_2O

$C_{10}H_{20}O$ Ber.: 76,92 C, 12,82 H

Gef.: 76,37 C, 12,89 H

$d_4^{20} = 0{,}7969$ $n_d^{20} = 1{,}4230$

Mol. Refraktion = 49,85

berechnet für $C_{10}H_{20}O$: $\overline{=}_1$ 49,42.

Der wegen seiner Leichtflüchtigkeit nur in geringer Menge erhaltene ungesättigte Äther reichte zur Verarbeitung auf Tribrompentan nicht mehr aus.

Die Base ging nach ebenfalls nur sehr geringem Vorlauf zwischen 98 bis 104° unter 7 mm Druck über. Ausbeute 17 g. Sie ist eine in Wasser schwer lösliche, schwach riechende Flüssigkeit.

0.1482 g Subst.: 0.3877 CO_2, 0,1785 H_2O
$C_{12}H_{27}ON$ Ber.: 71,64 C, 13,43 H
Gef.: 71,35 C, 13,47 H
0.1883 g Subst.: 12,9 ccm N, 21°, 760 mm
$C_{12}H_{27}ON$ Ber.: 7,00 % N
Gef.: 7,76 % N.

Sie wurde für die weiter unten beschriebenen Versuche verwendet.

Pentenphenyläther $C_6H_5O(CH_2)_3CH : CH_2$.

240 g Phenoxyamyljodid wurden mit Trimethylamin in das Jodmethylat übergeführt, dieses mit feuchtem Silberoxyd in das Phenoxyamyltrimethylammoniumhydroxyd umgesetzt und destilliert. Die Spaltung verläuft dabei so, daß neben dem Pentenphenyläther sich zu 60% das Phenoxyamyldimethylamin $C_6H_5.O.(CH_2)_5N(CH_3)_2$ bildet, welches aber wieder in die Ausgangsbase, das Phenoxyamyltrimethylammoniumhydroxyd, übergeführt werden kann.

Dies wurde in der Weise durchgeführt, daß die aus der jedesmaligen Destillation erhaltene dimethylierte, gemischte tertiäre Base $C_6H_5.O.(CH_2)_5.N.(CH_3)_2$ mit der berechneten Menge Jodmethyl in ätherischer Lösung kombiniert wurde. Das Jodmethylat wurde dann mit Silberoxyd wieder in das Hydroxyd umgesetzt und wieder destilliert.

Um möglichst viel ungesättigten Äther zu gewinnen, wurde diese Operation viermal wiederholt.

Im ganzen wurden so 98 g roher Pentenphenyläther erhalten, was einer Ausbeute von 80 % entspricht. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorkalzium wurde im Vakuum destilliert. Der Pentenphenyläther siedet nach einem geringen Vorlauf der Hauptmenge nach bei 108 bis 110° unter 12,5 mm Druck. Bis 120° waren die wenigen, noch übergehenden Tropfen farblos und wurden mit aufgefangen.

Er stellt eine angenehm riechende, leicht bewegliche und farblose Flüssigkeit dar.

0.2181 g Subst.: 0.6494 CO_2 0.1720 H_2O

$C_{11}H_{14}O$ Ber.: 81,48 C, 8,63 H

Gef.: 81,20 C, 8,82 H

$d_4^{20} = 0{,}9464$ $n_d^{20} = 1{,}508$

Mol. Refraktion = 51,02; berechnet für $C_{11}H_{14}O$: $\overline{\mathrm{F}}_4$ 50,78

Dibrompentanphenyläther.

$Br.CH_2.CH\,Br.CH_2.CH_2.CH_2.O.C_6H_5$.

60 g des Pentenphenyläthers wurden unter Eiskühlung langsam mit der berechneten Menge Brom bromiert. Das Dibromid wurde in viel Äther aufgenommen, mit Natriumhydroxyd entfärbt und mit Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen über Chlorkalzium wurde zunächst versucht, einen kleinen Teil zu destillieren.

Bei der ersten Destillation ging nach kleinem Vorlauf die Hauptmenge zwischen 190 bis 205° unter 12 mm Druck über, doch trat alsbald starke Bromwasserstoffabspaltung auf. Bei der zweiten Destillation trat diese Bromwasserstoffabspaltung noch stärker zutage und machte ein Zuendeführen der Destillation unmöglich. Die Hauptmenge des Dibromids wurde infolgedessen der Destillation nicht unterworfen. Gesamtausbeute an Dibromid 74 g.

Eine Brombestimmung des destillierten Anteils ergab, wie nicht anders zu erwarten war, einen um 1,7 % zu hohen Bromgehalt.

1.4.5-Tribrompentan.
$Br.CH_2.CHBr.CH_2.CH_2.CH_2Br.$

Die Verseifung wurde in mehreren Portionen durchgeführt, dergestalt, daß je 10 g Dibromid mit etwa dem vierfachen Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr eingeschlossen und 50 bis 100 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt wurden. Es zeigte sich aber, daß dabei, auch wenn man nur 50 Stunden erhitzte, ein erheblicher Teil im Rohr verharzte.

Nach dem Ausäthern des Rohrinhalts, der stark nach Phenol roch, wurde die ätherische Lösung mit Natronlauge dreimal durchgeschüttelt, um alles Phenol zu entfernen, nachher mit Wasser gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet und rektifiziert.

Nach ziemlich erheblichem Vorlauf ging das 1.4.5-Tribrompentan der Hauptmenge nach zwischen 128° bis 135° unter 10,5 mm Druck über. Der Rückstand war ziemlich erheblich, und in der Annahme, daß er noch unverseiftes Dibromid enthielte, wurde er nochmals im Rohr der Verseifung unterworfen. Allein es konnten bei der Rektifikation des Rohrinhalts nur noch wenige Tropfen Tribrompentan gewonnen werden.

Das Tribrompentan ist eine schwere, nur schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit.

Die Ausbeute aus 40 g dibromiertem Äther betrug 13 g Tribrompentan, d. s. 32 % der Theorie.

0,5110 Subst.: 0,3567 CO_2, 0,1384 H_2O
$C_5H_9Br_3$: Ber.: 19,41 % C, 2,91 % H
Gef.: 19,04 % C, 3,03 % H

0,2605 g Subst.: 0,4715 g AgBr
$C_5H_9Br_3$ Ber.: 77,67 % Br
Gef.: 77,02 % Br.

Da die Verseifung zum Tribrompentan in so schlechter Ausbeute verlief, wurde davon abgesehen, das 1-Amylenhalogenid daraus herzustellen.

Die erhaltenen 13 g Tribromid wurden vielmehr für den weiter unten folgenden Nachweis der Stellung 1.4.5 der Bromatome verwandt.

Die Synthese des Amylenhalogenids wurde dagegen auf andere Weise versucht und zwar vom Amyloxydimethylamin[1]) aus, dessen Amylrest leicht abzuspalten ist.

Nachweis der Stellung 1.4.5 der Bromatome im Tribrompentan.

1. Hexencarbonsäure $COOH.CH_2.CH_2.CH_2.CH : CH_2$ und Glutarsäure.

13 g Tribrompentan wurden im drei- bis vierfachen Volumen trockenen Äthers gelöst und mit $2\frac{1}{2}$ Atomen Magnesium — $2\frac{1}{2}$ g — in der Kälte grignardiert. Durch das Reaktionsprodukt wurde in der Kälte $\frac{3}{4}$ Stunden lang ein Strom von trockenem Kohlendioxyd geleitet. Der Kolbeninhalt wurde dabei fest. Darauf wurde das Reaktionsprodukt, ohne es zu erwärmen, mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt und in Äther aufgenommen. Um die synthetisch gebildeten Kohlenwasserstoffe von der Säure zu trennen, wurde der ätherische Auszug mit Natronlauge durchgeschüttelt. Das wäßrige Natriumsalz wurde mit Schwefelsäure zerlegt, die freie Säure ihrerseits in Äther aufgenommen und mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation unter gewöhnlichem Druck gab bis 200° einige Tropfen Vorlauf; von 202° bis 204° ging die Hauptmenge klar über, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Ausbeute 0,8 g. Der Siedepunkt stimmt mit dem der 1. Hexencarbonsäure überein.

Infolge unglücklicher Zufälle konnte nur eine Kohlenstoffbestimmung erfolgen.

0,1158 g Substanz: 0,2677 g CO_2
$C_6H_{10}O_2$ Berech: 63,16 % C
Gef.: 63,05 % C.

[1]) Vergleiche Seite 11.

Da die Oxydation zur Glutarsäure wichtiger erschien, so wurde diese mit dem Rest der Substanz ($^1/_2$g) ausgeführt.

Die berechnete Menge Kaliumpermanganat (1,35g) wurde in 100 ccm Wasser gelöst und mit der sodaalkalischen Lösungder Säure bis zur Entfärbung geschüttelt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde vom ausgefallenen Mangandioxyd abfiltriert. Dieses Filtrat wurde zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure zerlegt und die freie Säure mehrere Male mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers ergab sich ein geringer Rückstand, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser durch den Schmelzpunkt bei 98° als reine Glutarsäure identifiziert wurde.

1.5-Chloramyldimethylamin
$Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N.(CH_3)_2$.

Die Synthese des 1.5 Amylenhalogenids wurde, wie schon auf Seite 7 erwähnt, auf einem anderen Wege, durch Destillation des entsprechenden quartären Ammoniumhydroxyds, versucht. 15 g der Base $C_5H_{11}.O.(CH_2)_5.N(CH_3)_2$ wurden mit 40 ccm konz. Salzsäure im Rohr 30 Stunden lang auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Dabei wurde die eine Amylgruppe glatt unter Bildung von ätherlöslichem Chloramyl abgespalten, während das salzsaure Salz des 1.5 - Chloramyldimethylamins in der wäßrigen Lösung blieb. Um es zu gewinnen, wurde die vom Chloramyl befreite Lösung eingedampft. Es hinterblieb als ein hygroskopischer, wachsfarbener Syrup, der nicht zum Festwerden zu bringen war. Das Platindoppelsalz fiel gleichfalls ölig aus, das Goldsalz dagegen in schönen gelben Flocken vom Schmelzpunkt 64 bis 65°.

0,1766 g Subst.:	0,0712 g Au.
$C_7H_{17}NCl_4Au$	Ber.: 40,45 % Au
	Gef.: 40,32 % Au
0,1811 g Subst.:	0,1151 g CO_2; 0,0580 H_2O
$C_7H_{17}NCl_4Au$	Ber.: 17,25 % C, 3,47 % H
	Gef.: 17,34 % C, 3,58 % H.

1. 5-Chloramyltrimethylammoniumhydroxyd
$Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N.(CH_3)_3OH$.

7 g der salzsauren Base $Cl.(CH_2)_5.N.(CH_3)_2.HCl$ wurden mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge versetzt. Die in Freiheit gesetzte Base wurde in Äther aufgenommen und der Äther bei gewöhnlicher Temperatur abgeblasen. Die zurückbleibende Base wurde mit ungefähr 3 g Jodmethyl, das portionsweise zugegeben wurde, kombiniert.

Das Jodmethylat bildete sich schon in der Kälte; zur Vervollständigung der Reaktion wurde jedoch noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und zur Reinigung aus wenig heißem Methylalkohol umkristallisiert.

Das Jodmethylat $Cl.(CH_2)_5.N.(CH_3)_3.J$ fiel farblos aus und schmolz bei 134°. Die methylalkoholische Mutterlauge wurde mit Äther gefällt und auf diese Weise eine zweite Portion weniger reinen Methylats von etwas tieferem Schmelzpunkt gewonnen.

Die Ausbeute betrug an reinem und unreinem Produkt je 4 g, d. s. 90 % der Theorie.

Die Bestimmung des ionisierten Jods ergab etwa 1 % zu viel. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich darin, daß auch etwas Chlor mitgefällt worden ist. Deswegen wurde eine gemeinsame Chlor- und Jodbestimmung nach Carius ausgeführt.

0,1813 g Subst.:
$C_8H_{19}NClJ$ Ber.: 0,2352 g Ag Cl + AgJ
Gef.: 0,2351 g Ag Cl + AgJ
0,2356 g Subst.: 9,8 ccm N, 22°, 749 mm
$C_8H_{19}NClJ$ Ber: 4,81 % N
Gef.: 4,61 % N.

Das Jodmethylat war nicht hygroskopisch und ließ sich aufbewahren.

Um daraus das quarternäre Ammoniumhydroxyd zu erhalten, wurden 3 g Jodmethylat mit 10 g frisch bereitetem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur kräftig geschüttelt.

Nach dem Abfiltrieren und sorgfältigen Auswaschen der Silberrückstände wurde die wäßrige Lösung des Ammoniumhydroxyds auf dem Wasserbade stark eingeengt und die Base unter der bekannten Versuchsanordnung der Destillation über freier Flamme unterworfen.

Bei der Destillation trat dasselbe starke Schäumen auf, das allen Körpern dieser Klasse eigen zu sein scheint. Die Spaltung hätte nach der Theorie so erfolgen müssen, daß auf der einen Seite das ungesättigte Amylenchlorid $Cl.CH_2.CH_2.CH_2.\ CH : CH_2$, auf der anderen Seite das 1.5-Chloramyldimethylamin $Cl.(CH_2)_5\ N(CH_3)_2$ neben Wasser, Methylalkohol und Trimethylamin auftreten sollte.

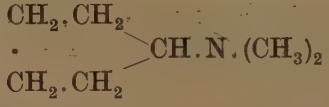
Die Trennung der ungesättigten und basischen Produkte erfolgte wie immer mit verdünnter Salzsäure. Die Ausbeute an ungesättigtem Halogenid war aber äußerst gering, und die Feststellung einer doppelten Bindung konnte nur durch den Geruch und die Entfärbung von alkalischer Permanganatlösung erfolgen. Die Chlorreaktion fiel positiv aus.

Das basische Spaltungsprodukt war in Wasser leicht löslich und wurde daraus durch Stangenkali in öligen Tropfen abgeschieden. Es wurde über Stangenkali getrocknet und erwies sich überraschenderweise als halogenfrei. Ausbeute etwa ½ g.

Es mußte demnach bei der hohen Temperatur der Destillation eine Veränderung des Moleküls stattgefunden haben. Diese war auf verschiedene Weise möglich. Einmal konnte unter Ringbildung und Austritt von CH_3Cl Methylpiperidin entstanden sein:

$$Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N.(CH_3)2 =$$
$$CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N.(CH_3)_2.Cl$$
$$= CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N.CH_3$$

Dann bestand aber auch die Möglichkeit, daß unter Austritt von HCl Dimethylpiperidin $CH_2 = CH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$ oder Dimethylamidocyclopentan



entstanden sei.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde ein Teil der Base mit Jodmethyl in ätherischer Lösung kombiniert. Das gebildete Additionsprodukt zeigte aber keinen scharfen Schmelzpunkt (85—95°) und auch das Ergebnis der Jodbestimmung ließ sich mit keiner der drei Möglichkeiten vereinbaren. Als die Base selbst der Destillation unterworfen wurde und zwar, um Kohlensäureanziehung zu verhüten, unter Abschluß durch ein Natronkalkrohr, ging sie bei 107° bis 200° über, während der Siedepunkt des reinen Methylpiperidins bei 107° liegt.

Allem Anscheine nach lag in dem Reaktionsprodukt ein Gemenge der drei möglichen Basen vor, dessen nähere Untersuchung nicht im Rahmen dieser Arbeit gelegen hätte.

II. Teil.

Versuche zur Einführung von Substituenten in symmetrische Diarylparaffine.

Das Gebiet der höheren Homologen des Diphenylmethans, der symmetrischen Diarylparaffine, ist vom Diphenylpropan ab erst in jüngster Zeit zugänglich gemacht worden, und zwar einerseits durch die Untersuchungen J. v. Braun's, andererseits durch die Arbeiten Borsche's. Durch systematische Untersuchungen stellte J. v. Braun fest, daß fettaromatische Halogenide mit endständigem Halogen sich der Würtzschen Reaktion unterwerfen lassen und daß bei der Wahl geeigneter Verdünnungsmittel in der Hauptsache Diarylparaffine vom Typus $C_6H_5.(CH_2)x.C_6H_5$ entstehen[1]).

Nach dieser einfachen Methode wurden von ihm

1.4 - Diphenylbutan $C_6H_5 . (CH_2)_4 . C_6H_5$ aus $C_6H_5.(CH_2)_2.Br$,

1.6 - Diphenylhexan $C_6H_5.(CH_2)_6.C_6H_5$ aus $C_6H_5.(CH_2)_3.Br$,

1.8 - Diphenyloktan $C_6H_5.(CH_2)_8.C_6H_5$ aus $C_6H_5.(CH_2)_4.Br$,

1.10- Diphenyldekan $C_6H_5.(CH_2)_{10}.C_6H_5$ aus $C_6H_5.(CH_2)_5.Br$,

1.12- Diphenyldodekan $C_6H_5.(CH_2)_{12}.C_6H_5$ aus $C_6H_5.(CH_2)_6.Br$,

1.14- Diphenyltetradekan $C_6H_5.(CH_2)_{14}.C_6H_5$ aus $C_6H_5.(CH_2)_7.Br$,

---

[1]) B. 45, 2171 (1912).

und endlich in neuester Zeit
1.6 - $\alpha\,\alpha'$ Dimethyldiphenylhexan $C_6H_5.\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.(CH_2)_4.\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.C_6H_5$ aus $C_6H_5.\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.(CH_2)_2\,Br$, und 1.6 $\beta\,.\,\beta'$ Dimethyldiphenylhexan $C_6H_5.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.(CH_2)_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.CH_2\,C_6H_5$ aus $C_6H_5.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.CH_2.Br$ synthetisch dargestellt.

Borsche versuchte diese symmetrischen Diarylparaffine, in denen die Zahl der verbindenden Kohlenstoffatome durch 2 teilbar ist, auf einem anderen Wege zu gewinnen. Das Ausgangsmaterial bilden dabei die höheren zweibasischen Fettsäurechloride $Cl.CO.(CH_2)x.CO.Cl$, die nach Friedel-Crafts mit zwei Mol Benzol kondensiert werden. In den entstandenen Diketonen $C_6H_5CO.(CH_2)x\,CO.C_6H_5$ werden dann die C O-Gruppen auf einem Umwege durch CH_2 ersetzt[1]).

Die Diketone werden dabei zunächst in die Dioxime verwandelt, diese zu den Diaminen reduziert und daraus durch Destillation der Phosphorsalze bei vermindertem Druck Ammoniak abgespalten. In den so erhaltenen Diäthylenen wird die doppelte Bindung nach der Paalschen Methode (mit Palladium und Wasserstoff) zu der gesättigten reduziert.

Für die Synthese der dazwischen liegenden Glieder, bei denen die Zahl der verbindenden Kohlenstoffatome nicht durch 2 teilbar ist, stehen zum Teil auch zwei Wege offen.

Einmal kann man die fettaromatischen Halogenide $C_6H_5.(CH_2)x.Cl$ mit Benzol bezw. seinen Homologen nach Friedel - Crafts kondensieren, wenn nicht die Gefahr einer Ringschlußbildung durch intramolekulare Reaktion nahe liegt, wie z. B. beim Phenylamylchlorid

---

[1]) B. 44, 3185 (1911).

und Phenylbutylchlorid[1]); dann hat aber Borsche die Glieder, in denen X = 5, 7, 9 ist, aus den ungesättigten Ketonen $C_6H_5.CH : CH.CO.CH : CH.C_6H_5$; $C_6H_5.CH : CH.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$; $C_6H_5.CH : CH.CH.CO.CH_2.CH : CH : CH.C_6H_5$ gewonnen[2]).

Nach der Paalschen Methode werden darin die doppelten Bindungen abgesättigt und durch Natrium und Alkohol die Ketongruppe zum sekundären Alkohol reduziert. Dieser wird, um daraus Wasser abzuspalten, mit Zinkchlorid destilliert und das ungesättigte Diarylparaffin nach Paal in das gesättigte übergeführt.

Die nächsten Bestrebungen J. v. Braun's zielten darauf hin, Substituenten in die beiden Benzolkerne einzuführen um ihre chemische Reaktionsfähigkeit zu untersuchen und um Vergleiche mit dem substituierten einfachen Benzolkern anstellen zu können.

Zwei Fragen traten da zunächst in den Vordergrund; erstens: Wird die verbindende aliphatische Kette, wenn sie einigermaßen lang ist, irgendeinen Einfluß auf die Substituierbarkeit der beiden Benzolkerne ausüben, oder werden sich diese als vollkommen unabhängig von einander erweisen? Und zweitens: Wird die chemische Natur eines substituierten Diarylparaffins sehr starke Verschiedenheit von einem in gleicher Weise substituierten einfachen Benzolkern zeigen, d. h. wird diese Verdoppelung des Moleküls auch nach außen hin durch Verstärkung der charakteristischen Eigenschaften zum Ausdruck kommen?

Zur Entscheidung dieser Fragen untersuchte ich vier Glieder der homologen Reihe der Diarylparaffine, 1. das Diphenylhexan, 2. das Diphenyloktan, 3. das β β' methylierte Diphenylhexan, 4. das α α' methylierte Diphenylhexan.

---

[1]) Auf diesem Wege hat I. v. Braun unsymmetrische Diarylparaffine gewonnen.

[2]) B. **45**, 3713 (1912).

Um den Eintritt von Substituenten in einen gänzlich unsubstituierten Benzolkern zu bewerkstelligen, stehen uns verschiedene Methoden zur Verfügung: die Einführung von Chlor oder Brom, die Sulfurierung, Nitrierung und Carboxylierung.

Will man diese Methoden auf Diarylparaffine übertragen, so scheidet die Chlorierung von vornherein aus, da bei der leichten Angreifbarkeit der aliphatischen Kette zu erwarten ist, daß das Chlor eher in diese als in den Kern eintritt. Die Sulfurierung führte, wie angestellte Vorversuche ergaben, zu öligen Substitutionsprodukten; doch wurde die weitere Verarbeitung derselben aufgegeben, da es sehr fraglich erschien, ob beim Ersatz der Sulfogruppe durch Hydroxyl in der Kalischmelze keine tiefer gehende Veränderung des Moleküls verursacht würde.

Von den oben erwähnten vier Möglichkeiten für den Eintritt von Substituenten scheiden demnach zwei aus, und es bleiben nur übrig die Nitrierung und Carboxylierung. Die Versuche zur Nitrierung wurden beim Diphenylhexan und den methylierten Diphenylhexanen angestellt, die Carboxylierungsversuche beim Diphenylhexan und Diphenyloctan. — Die bequeme Einführung eines Carboxyls in einen Kern kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Früher bediente man sich hauptsächlich des Phosgens oder des Carbamidchlorids, die bei Gegenwart von Aluminiumchlorid die C O Cl oder $CO.NH_2$ Gruppe in den Kern einführen. In neuerer Zeit wird jedoch dafür das bequemer zu handhabende Oxalylchlorid verwandt. Dieses Chlorid der Oxalsäure Cl. CO. CO. Cl. wurde von Fauconnier zuerst dargestellt, blieb aber lange Zeit unbeachtet, bis Staudinger es durch eine neue bequeme Darstellungsweise leichter zugänglich machte[1]). Seine synthetische Wirkung verdankt es seinem leichten Zerfall in CO und COCl, das in stat. nascendi und unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid

[1]) B. **41**, 3566 (1908).

leicht mit einem aromatischem Wasserstoff so reagiert, daß die CO Cl-Gruppe in den Kern eintritt. Staudinger[1]) und ebenso Liebermann[2]) hatten es mit gutem Erfolge angewandt, um die COOH-Gruppe in einen aromatischen Kern einzuführen, z. B. in Benzol, Dibenzyl usw.[3]) Dabei hatte sich stets gezeigt, daß in einem einfach substituierten Benzolkern die COOH-Gruppe immer in p-Stellung zum Substituenten eintritt. Auch bei den höheren Diarylparaffinen erwies sich diese Methode der Einführung der Carboxylgruppe als durchaus gangbar, wenn auch mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft. Die ausschließlichen Reaktionsprodukte in den beiden untersuchten Reihen waren die Dicarbonsäuren. Sie waren zwar schwer zu isolieren, doch wurden sie, wie auch die entsprechenden Säureamide, in ziemlicher Reinheit gefaßt. Von den Diamiden aus bestand die Möglichkeit, mit Hilfe des Hofmannschen Abbaues zu den Diaminen zu gelangen, die für weitere Untersuchungen, speziell auf farbenchemischem Gebiet ein geeignetes Ausgangsmaterial abgegeben haben würden. Die Umständlichkeit der Reinigung der Säure, sowie der Mißerfolg beim Abbau des Diphenyloctandicarbonsäurediamids zum Diamin nach der Hofmannschen Methode setzten weiteren Versuchen bald eine Grenze. Jedenfalls konnte aus dem Umstande, daß in beiden untersuchten Fällen, sowohl beim Diphenylhexan als auch beim Diphenyloctan, nur Dicarbonsäure bestimmt nachgewiesen werden konnte, geschlossen werden, daß — zum mindesten vom Diphenylhexan ab — die beiden Kerne einander nicht mehr beeinflussen. Bei den niederen Gliedern scheint eine solche Beeinflussung vorzuliegen, denn Diphenyl und Dibenzyl, die niedrigsten Glieder,

---

[1]) B. **44**, 856 (1911).
[2]) B. **44**, 856 (1911).
[3]) B. 44, 856 (1911).

liefern bei derselben Carboxylierung nur eine Monocarbonsäure[4]).

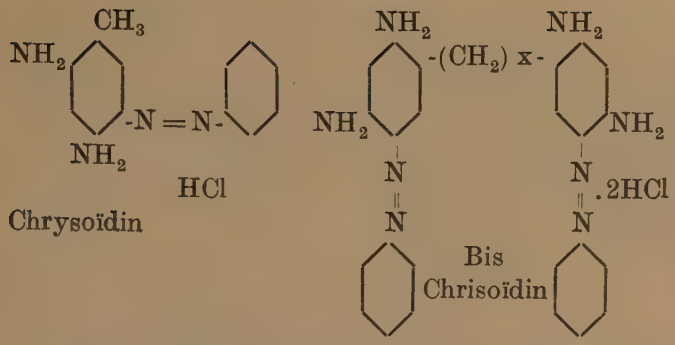
Die letzte der erwähnten Möglichkeiten, die Benzolkerne der Diarylparaffine zu substituieren, ist die Nitrierung. Diese kann so geleitet werden, daß entweder nur eine oder zwei Nitrogruppen in jeden der beiden Kerne eintreten. Die Disubstitutionsprodukte sind schwer analysenrein zu erhalten, und wie beim Diphenylhexan festgestellt wurde, läßt sich das Reduktionsprodukt, das Diamin, nur über die Benzoylverbindung verhältnismäßig rein gewinnen. Viel günstiger waren die Ergebnisse der Tetranitrierung. Die Tetranitroderivate sowohl selbst wie ihre Reduktionsprodukte, die Tetramine, zeichnen sich durch große Kristallisationsfähigkeit aus und waren daher das gegebene Ausgangsmaterial für die weiteren Untersuchungen, die auf eine Beantwortung der zweiten Frage hinausliefen. Diese Untersuchungen wurden nach zwei Richtungen hin durchgeführt. Es wurden sowohl die physiologischen als auch die farbenchemischen Wirkungen von substituierten Diarylparaffinen untersucht und mit denen eines einfach gebauten Moleküls verglichen.

Als Vergleichsobjekte wurden einerseits die Tetramine, andererseits m-Toluylendiamin gewählt. Bestimmend für diese Wahl war die Tatsache, daß m-Toluylendiamin zunächst in physiologischer Hinsicht sehr bemerkenswerte Eigenschaften aufweist, denn es ist ein starkes Blutgift; dann ist es aber auch die Ausgangssubstanz für eine Reihe von leicht zugänglichen Farbstoffen. Die Frage, ob die Verdoppelung der chromophoren Gruppe im Molekül eines Diarylparaffins farbvertiefend wirkt, wurde in vier Farbstoffklassen untersucht, den Azo-, Indamin, Azin- und Triphenylmethanfarbstoffen.

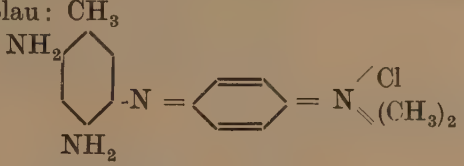
Bei den Azofarbstoffen wurden zum Vergleich Bismarckbraun und Chrysoidin herangezogen.

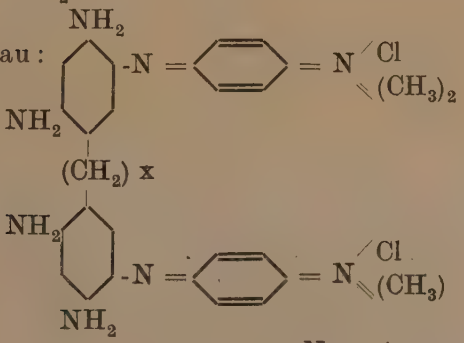
---

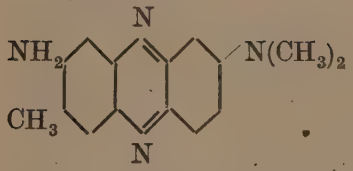
[4]) B. 44, 856 (1911).

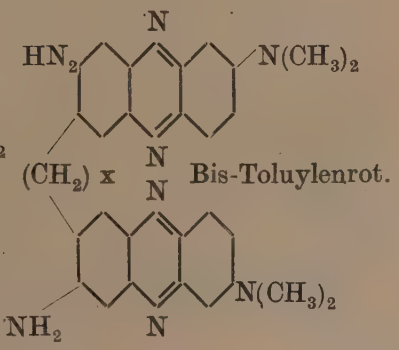


In der Klasse der Indamine wurde der Vergleich beim Toluylenblau und Toluylenrot vorgenommen.

Toluylenblau: 

Bis-Touylenblau: 

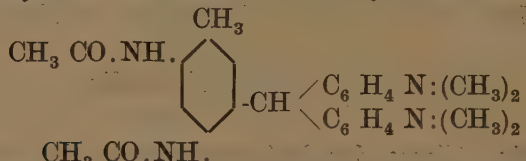
Toluylenrot: 



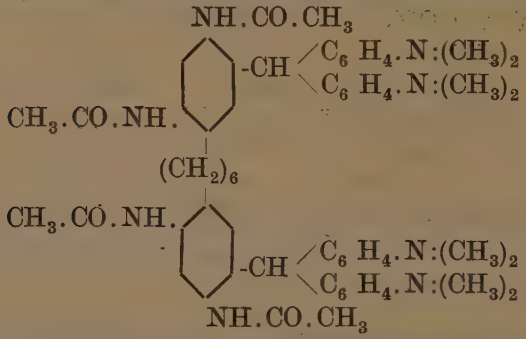
Bis-Toluylenrot.

Für die Triphenylmethanfarbstoffe endlich wurde einerseits Toluylendiamin, andererseits Tetraaminodiphenylhexan mit Tetramethyldiaminobenzhydrol zu Triphenylmethanleucobasen kondensiert und in beiden Leucobasen die freien Amingruppen acetyliert.

Acetylierte Leucobase aus Toluylendiamin:



Acetylierte Leucobase aus Diphenylhexantetramin:



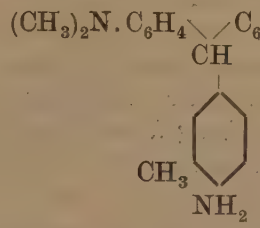
Wie vergleichende Färbeversuche mit den neu erhaltenen und den schon bekannten einfachen Farbstoffen ergaben, sind die Nüancen beim einfach und beim doppelt gebauten Molekül im allgemeinen dieselben. Von einer „Farbvertiefung" konnte auf keinen Fall die Rede sein.

Bis vor kurzem lagen nur sehr wenige Beobachtungen vor, die eine Antwort auf die Frage geben konnten, ob die Anwesenheit von zwei gleichen, voneinander unabhängigen, farbenerregenden Komplexen im Molekül unbedingt eine Farbvertiefung zur Folge haben müßte. — In der Reihe der Azofarbstoffe ist z. B. festgestellt worden, daß p. Toluidin und p. p. Diamidodibenzyl mit denselben Komponenten auch gleiche Farbtöne erzeugten.

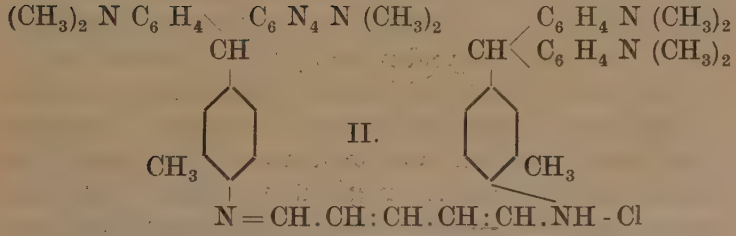
Bei Triphenylmethanfarbstoffen liegen auf diesem Gebiete mehrere Untersuchungen vor. Sowohl Reitzen-

stein mit seinen Schülern[1]) als auch Clausner[2]) haben zu dieser Frage Stellung genommen.

Von beiden Forschern sind aber die Vergleichsobjekte nicht so einwandfrei gewählt worden, daß eine prinzipielle Entscheidung möglich gewesen wäre. Reitzenstein hat Triphenylmethanfarbstoffe untersucht, deren farbenerregende Komplexe durch die Pentamethinkette (das (Kohlenstoffgerüst des Pyridins) verbunden waren, z. B. die aus den beiden Leucobasen



I.



II.

erhältlichen Farbstoffe. Beim Vergleich der erhaltenen Farbstoffe miteinander fand er, daß der Doppelfarbstoff eine tiefere Nüance und einen klareren Ton zeigte. Bei den weiteren Untersuchungen stellte sich dann aber heraus, daß die Vertiefung in der Farbe wohl mehr auf die Anwesenheit von doppelten Bindungen in der verbindenden Kette, als auf den Zusammentritt zweier farbenerregender Komplexe zurückzuführen war. Bestand z. B. die verbindende Kette aus einer Trimethingruppe

---

[1]) J. f. pr. Ch. **73,** 192 (1906); **75,** 369 (1907); **86,** 1 (1902); s. auch Ann. **372,** 257 (1909).

[2]) B. **38,** 2860 (1905).

—CH = CH — CH =, die eine doppelte Bindung weniger enthält, so zeigte der nach der Oxydation erhaltene Farbstoff nicht mehr den früheren blauen, sondern einen zeisiggrünen Ton.

Die Untersuchungen Clausners in dieser Frage erstreckten sich auf einen Vergleich zwischen Malachitgrün und Terephtalaldehydgrün. dessen Leucobase

$$C_6H_4 \begin{cases} / \ CH.[C_6H_4\ N\ (CH_3)_2]_2 \\ \backslash \ CH.[C_6H_4\ N\ (CH_3)_2]_2 \end{cases}$$

durch Kondensation von Terephtalaldehydtetraazetat mit Dimethylanilin und Chlorzink erhalten wurde. In dieser Leucobase sind zwei voneinander unabhängige Komplexe vorhanden und zur Verbindung dieser dient der gemeinsame dritte Benzolkern. Das Terephtalaldehydgrün zeigt nach den Angaben Clausners eine dem Bittermandelölgrün sehr ähnliche Farbe, ist aber anscheinend tiefer grün gefärbt, was vielleicht durch die große Nachbarschaft der farbenerregenden Komplexe zu erklären ist.

Während also die bisherigen Untersuchungen keine einwandfreie Antwort auf die oben mehrfach erwähnte Frage liefern konnten, war in den aus Diarylparaffinen erhältlichen Farbstoffen ein geradezu ideales Vergleichsmaterial gegeben. — Wie schon erwähnt, zeigte nun ein Vergleich der Doppelfarbstoffe mit den einfach gebauten, daß die Nüance fast immer genau dieselbe blieb, daß also die Verdoppelung der wirkenden Komplexe in den Bis-Farbstoffen ohne Einfluß auf den Farbenton geblieben ist.

Ebenso interessant wie die Ergebnisse der farbenchemischen Untersuchung der Diarylparaffine sind die Resultate der physiologischen Untersuchung. Diese ergaben nämlich, daß die Verdoppelung der wirksamen Komplexe in einem Molekül die physiologische Wirkung nicht verstärkt, sondern herabmindert. Die farbenchemischen und physiologischen Untersuchungen zusammenfassend, kann man also die zweite Frage verneinend beantworten.

Experimenteller Teil.

Versuche zur Einführung von Substituenten in Diarylparaffine.

Für die Untersuchungen in der Diphenylhexan-und Diphenyloctan-Reihe diente als Ausgangsmaterial der Phenylpropylalkohol $C_6H_5(CH_2)_3.OH$. Durch Erhitzen mit Bromwasserstoff wird dieser ins Bromid übergeführt und das Bromid in ätherischer Lösung nach Wurtz mit Natrium behandelt. Unter Abscheidung von Natriumbromid treten die beiden Phenylpropylreste zusammen und geben mit 70 % Ausbeute Diphenylhexan $C_6H_5.(CH_2)_6C_6H_5$. Wird das Phenylpropylbromid mit einem Mol. Magnesium grignardiert und darauf mit 1½ Mol. Chlormethyläther $Cl.CH_2.O.CH_3$ versetzt, so erhält man den Phenylbutylmethyläther $C_6H_5.(CH_2)_4.O.CH_3$. Durch Erhitzen mit Bromwasserstoff liefert er das Phenylbutylbromid $C_6H_5(CH_2)_4\,Br$, welches, nach Wurtz mit Natrium behandelt, mit 60 % Ausbeute Diphenyloctan $C_6H_5(CH_2)_8C_6H_5$ liefert[1]).

Die methylierten Diphenylhexane wurden kürzlich von I. v. Braun und G. Kirschbaum aus α- und β-Methylhydrozimtsäure $C_6H_5.CH.(CH_3).CH_2\,COOH$ und $C_6H_5.CH_2.CH.(CH_3).COOH$ hergestellt. Werden die Ester dieser Säuren nach Bouveault zu den entsprechenden Alkoholen reduziert und dann Hydroxyl gegen Brom ausgetauscht, so erhält man nach dem Einwirken von Natrium (nach Wurtz) β β'-Dimethyldiphenylhexan $C_6H_5\,CH_2.CH.(CH_3).CH_2\,CH_2.CH.(CH_3).CH_2\,C_6H_5$ und α α'-Dimethyldiphenylhexan $C_6H_5.CH.(CH_3).(CH_2)_4(CH_3).CH.C_6H_5$.

---

[1]) B. 45, 2171 (1912)

Versuche zur Einführung von Carboxylgruppen in das Diphenylhexan und das Diphenyloctan.

Zur Einführung der Carboxylgruppen in Diarylparaffine wurde das Oxalylchlorid benutzt, das nach den Angaben von Staudinger in guter Ausbeute aus Oxalsäure und Phosphorpentachlorid erhalten wurde.

Diphenylhexandicarbonsäure.
$COOH.C_6H_4.(CH_2)_6.C_6H_4.COOH.$

In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurden 10 g Diphenylhexan in der zehnfachen Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff gelöst und mit der anderthalbfachen Menge (16 g) Oxalylchlorid versetzt. Unter Eiskühlung wurden zunächst 2 g Aluminiumchlorid hinzugesetzt. Die Reaktion trat bald ein und ging auch unter Eiskühlung fort. Nach 5—6 Stunden und häufigem Schütteln wurden nochmals 3 g Aluminiumchlorid und 100 g Schwefelkohlenstoff hinzugefügt und dann das Reaktionsgemisch unter häufigem Umschütteln zunächst einen Tag in Eis und zwei weitere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Im Kolben bildete sich dabei als Reaktionsprodukt ein an den Wänden haftendes zähes Öl. Nach der Zersetzung mit Eis wurde der Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf abdestilliert. Im Kolben blieb eine graue, bröcklige Masse zurück, die die unreine Dicarbonsäure darstellte. Sie ist in viel Alkohol löslich, kann aber daraus nicht kristallisiert erhalten werden. Die Reinigung wurde daher über die Salze angestrebt.

Wird die wäßrige Suspension der Säure mit Kali- oder Natronlauge versetzt, so bilden sich die entsprechenden Salze, die gelatinös und in Wasser schwer löslich sind. Das Ammoniumsalz dagegen war etwas leichter in Wasser löslich und wurde zur Reinigung benutzt. Diese wurde in folgender Weise bewerkstelligt:

Die rohe Säure wurde zunächst 2—3 Stunden lang mit c. 2 l wäßrigem Ammoniak in der Wärme und dann noch

etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur digeriert. Dann wurde die Lösung zentrifugiert; Verunreinigungen und noch nicht gelöste Säure schieden sich am Boden ab, während die überstehende opalisierende Flüssigkeit das Ammoniumsalz enthielt. Dieser Prozeß mußte sehr oft wiederholt werden, da immer nur ungefähr 1 g gelöst wurde. Nach dem Fällen mit Schwefelsäure wurde die getrocknete Säure mit Benzol verrieben, um etwa entstandene leichter lösliche Monocarbonsäure zu entfernen, und mit Alkohol nachgewaschen.

Wurde das auf diese Weise erhaltene Produkt nochmals in heißem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, so zeigte die nunmehr vollkommen weiße Säure den Schmelzpunkt 303—304°. Die Analyse, die wegen der Schwerverbrennlichkeit große Schwierigkeiten machte, zeigte, daß es die reine Dicarbonsäure war.

0,1304 g Subst.: 0,3496 CO_2, 0,0863 g H_2O
$C_{20}H_{22}O_4$ Ber.: 73,62 C; 6,75 H
Gef.: 73,42 C; 7,40 H.

Die Ausbeute betrug 6 g aus 10 g Diphenylhexan. Gelegentlich wurde bei der Carboxylierung die Säure nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs nicht als bröcklige Masse erhalten, sondern sie blieb in Form eines knetbaren gummiartigen gelben Harzes zurück. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es endlich, die Säure auch hieraus zu isolieren. Digeriert man das gelbe Harz in der Wärme mit viel Natronlauge, so bildet sich bald das gelatinöse Natriumsalz. Wird dieses ohne weitere Reinigung mit Schwefelsäure zerlegt, so scheidet sich die Säure in festem, ammoniaklöslichem Zustande ab. Die Gesamtausbeute betrug in einem solchen Falle immerhin 40 % der Theorie.

Monocarbonsäure konnte bei allen Versuchen in den Benzol- und Alkoholauszügen nicht nachgewiesen werden.

Es war von vornherein anzunehmen, daß die beiden Carboxylgruppen in p-Stellung zu der verbindenden aliphatischen Kette eingetreten waren. Der Beweis

dafür wurde bei dem höheren Gliede, der Diphenyloctandicarbonsäure erbracht, denn bei der Oxydation wurde hier lediglich Terephtalsäure gebildet.

Diphenylhexandicarbonsäurediamid.
$NH_2 . CO . C_6H_4 . (CH_2)_6 . C_6H_4 . CO . NH_2$.

Um die Dicarbonsäure in das Säurechlorid überzuführen, wurde ein Mol. Säure mit zwei Mol. Phosphorpentachlorid in einem Kölbchen, das mit Steig- und Chlorkalziumrohr versehen war, auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat unter lebhafter Chlorwasserstoffentwickelung bald Verflüssigung ein. Nach einer halben Stunde wurde in gekühltes turbiniertes konz. Ammoniak gegossen. Unter heftiger Reaktion schied sich das Amid in Form eines braunen Pulvers ab. Zur Reinigung wurde mit viel Wasser gewaschen und mit viel Alkohol ausgekocht. Dadurch konnte man zwei Anteile gewinnen, einen in Alkohol leichtlöslichen und einen darin unlöslichen.

Der in Alkohol lösliche Teil schmolz bei 178°, nachdem von 160° ab Sinterung eingetreten war. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, daß Amid vorlag, das durch wenig Dicarbonsäure verunreinigt war.

0,2179 g Subst.: 16,1 ccm N, 19°, 748 mm
$C_{20}H_{24}O_2N_2$ Ber: 8,80 % N
Gef.: 8,32 % N.

Das, was nicht in Alkohol gegangen war, schmolz unscharf bei 280° und erwies sich durch die Stickstoffbestimmung als ein Gemisch von Amid und Säure.

0,2701 g Subst.: 10,0 ccm N, 19°, 743 mm
$C_{20}H_{24}O_2N_2$ (Amid) Ber: 8,80 % N
Gef.: 4,14 % N.

Was die Mengenverhältnisse betrifft, so bildeten sich aus 9 g Säure 8,5 g rohes Amid, das aber mindestens 40 % Säure enthielt. Mehrmaliges Reinigen durch Auskochen mit Alkohol brachte wegen der nur wenig verschiedenen

Löslichkeit kein günstigeres Resultat. Das Amid konnte von der Säure nicht völlig befreit werden.

Diphenyloctandicarbonsäure.
$COOH.C_6H_4.(CH_2)_8.C_6H_4.COOH$.

Die Darstellung der Diphenyloctandicarbonsäure geschah vollkommen analog der nächst niederen Homologen. Auch die Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol sind dieselben. Zum Unterschiede von der Diphenylhexandicarbonsäure ist ihr Ammoniumsalz leichter als ihr Natriumsalz und das Kaliumsalz recht leicht in Wasser löslich. Die Säure wurde daher über das Kaliumsalz gereinigt.

Der Schmelzpunkt der gereinigten Säure liegt bei 245°—250°. Ausbeute aus 10 g Diphenyloctan 7 g Säure.

0,1572 g Subst.: 0,4272 g CO_2; 0,1060 g H_2O
$C_{22}H_{24}O_4$ Ber.: 74,58 C; 7,40 H
Gef.: 74,12 C; 7,54 H.

Daß die Carboxylgruppen in p-Stellung zu der CH_2-Kette stehen, wurde durch die Oxydation bewiesen: Man erwärmt 1 g Säure mit überschüssiger 2 % alkalischer Permanganatlösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Darauf fügt man solange Alkohol zu, bis die Lösung farblos geworden ist und filtriert vom ausgeschiedenen Braunstein ab. Im Filtrat fällt man die Säure mit Salzsäure und kristallisiert aus heißem Wasser um. Da die so gewonnene Säure keinen Schmelzpunkt zeigte, sondern sublimierte, erwies sie sich als reine Terephtalsäure.

0,1293 g Subst.: 0,2729 g CO_2; 0,0413 g H_2O
$C_8H_6O_4$: Ber.: 57,83; H 3,62
Gef.: 57,56; H 3,57.

Diphenyloctandicarbonsäurediamid
$NH_2.CO.C_6H_4.(CH_2)_8.C_6H_4.CO.NH_2$

wurde gleichfalls vollkommen analog dem niederen Homologen hergestellt. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben. Es schmilzt bei 242°. Aus 2 g Säure wurde 1 g Diamid erhalten.

0,1408 g Subst.: 9,0 ccm N, 20°, 752 mm
$C_{22}H_{28}O_2N_2$ Ber.: 7,95 % N
Gef.: 7,47 % N

Abbau mit Brom und Kalilauge.

Vom Diamid wurde versucht, nach dem Hofmannschen Abbau zum Diamin zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde das Diamid mit Brom und Kalilauge verrieben und das Reaktionsprodukt erwärmt. Auf Zusatz von Säure ging aber nur sehr wenig in Lösung, ein Beweis, daß sich nur sehr wenig Amin gebildet hatte.

Versuche zur Einführung von zwei Nitrogruppen in das Diphenylhexan.

Nach einigen Vorversuchen wurden die folgenden Nitrierungsbedingungen gewählt, unter denen jeder Kern nur eine Nitrogruppe aufnimmt.

In 75 ccm konz. Salpetersäure vom spez. Gewich 1,475, die durch eine Kältemischung bis auf —15° abgekühlt war, wurden 7,5 g Diphenylhexan langsam eingetropft. Mit dem jedesmaligen Zusatze wurde gewartet, bis die auftretende dunkle Färbung wieder verschwunden war. Nach Beendigung dieser Operation wurde das Reaktionsprodukt, das durch suspendierte Ölteilchen trübe erschien, in viel abgekühltes Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther abdestilliert.

Das zurückbleibende, nicht erstarrende Öl ist nicht destillierbar und konnte nicht analysenrein erhalten werden. Daß es aber das Dinitrosubstitutionsprodukt ist, folgt aus dem Ergebnis der Reduktion. Diese erfolgte so, daß das nitrierte Produkt mit 150 ccm konz. Salzsäure, die 60 g Zinnchlorür gelöst enthielten, übergossen und dann solange auf dem Wasserbade erwärmt wurde, bis alle Ölteilchen verschwunden und die Lösung durchsichtig geworden war. Gleich danach wurde die Lösung durch Ausscheidung von öligem Zinndoppelsalz wieder trübe. Darauf wurde mit Wasser ver-

dünnt und mit kalter konz. Natronlauge versetzt, bis die Hydroxyde des Zinns wieder in Lösung gegangen waren, und die Base in Äther aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung wurde sie mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und daraus mit Natronlauge gefällt. Sie fiel in weißen Flocken aus, die, auf Ton gebracht, grüne und braune Schmieren gaben. Die Charakterisierung und Reinigung des Amins wurde daher über die Benzoylverbindung angestrebt.

Das freie Diamin wurde in alkalischer Suspension mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt und die Reaktion auf dem Wasserbade beendet.

Die Benzoylverbindung des Diamins
$C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.(CH_2)_6.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$
fiel fest aus und wurde zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht. Der größte Teil ging selbst beim Kochen nicht in Lösung. Er schmolz nicht ganz scharf bei 212° (Erhalten 3½ g).

Ein geringer Teil (0,3—0,5 g) fiel beim Erkalten aus der alkoholischen Lösung aus. Er schmolz bei 204—208°. Endlich fiel aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser noch ein dritter Anteil aus, der bei 174° schmolz (0,5 g).

Die Stickstoffbestimmung des in Alkohol unlöslichen Teiles zeigte, daß verhältnismäßig reines Dibenzoyldiamin vorlag.

0,1697 g Subst.: 9,0 ccm N; 18°, 744 mm
$C_{32}H_{32}O_2N_2$: Ber: 5,67 % N
Gef.: 5,96 % N.

Der aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällte Anteil (Schmelzpunkt 174°) erwies sich durch die Stickstoffbestimmung ebenfalls als Dibenzoylverbindung eines Diamins.

0,0975 g Subst.: 5,0 ccm N, 17°, 757 mm
$C_{32}H_{32}O_2N_2$ Ber.: 5,67 % N
Gef.: 5,89 % N.

Allem Anschein nach ist die Nitrierung hier so verlaufen, daß in jeden Kern nur eine NO_2-Gruppe eingetreten ist, aber nicht, wie im höher schmelzenden Anteil in p-Stellung zur aliphatischen Kette, sondern wahrscheinlich in o-Stellung zu ihr. (Dies kann aus einer Erfahrungsregel geschlossen werden, die besagt, daß p-Derivate sich gewöhnlich durch Schwerlöslichkeit und höheren Schmelzpunkt auszeichnen.) Der bei 212° schmelzenden Benzoylverbindung liegt also das p-Diamin zugrunde und der bei 174° schmelzenden höchstwahrscheinlich das o-Diamin.

Um zu sehen, ob sich aus der höher schmelzenden Benzoylverbindung das freie p-p-Diphenylhexandiamin rein gewinnen läßt, wurden 3 g der Benzoylverbindung mit 20 g konz. Salzsäure im Rohr 4 Stunden auf 130° bis 140° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde darauf mit Wasser versetzt und von geringen Verunreinigungen abfiltriert. Das Filtrat, das neben Benzoesäure das salzsaure Diamin enthielt, wurde zur Trockene eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Benzoesäure blieb in Lösung, während das salzsaure Diamin als grauer pulvriger Niederschlag ausfiel. Die Analyse zeigte, daß fast reines salzsaures Diamin vorlag. Es schmilzt aber noch unscharf (bei 205°). Ausbeute 1 g.

0,1208 g Subst.: 0,0994 g AgCl
$C_{18}H_{28}N_2Cl_2$ Ber.: 20,88 % Cl
Gef.: 20,35 % Cl.
0,1415 g Subst.: 9,7 ccm N, 18°, 754 mm
$C_{18}H_{28}N_2Cl_2$ Ber.: 8,24 % N
Gef.: 7,82 % N.

Die mit Natronlauge aus dem salzsauren Salze in Freiheit gesetzte Base bleibt nach dem Aufnehmen in Äther und Abdampfen desselben als dunkelbraune, sirupdicke Flüssigkeit zurück, die nicht zum Festwerden zu bringen war.

Die Acetylverbindung, hergestellt durch dreiviertelstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade von

0,1 g Base mit 5 ccm Eisessig, fiel nach dem Fällen mit Wasser gleichfalls ölig aus.

Der Diphenylthioharnstoff
$[(CH_2)_3.C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_5]_2$

dagegen stellt braune Flocken dar, die in Äther, Alkohol und Chloroform unlöslich sind. Nach dem Waschen mit diesen Lösungsmitteln schmolz der weiße Rückstand bei 182°, war aber, da er nicht umkristallisiert werden konnte, noch nicht analysenrein.

0,0722 g Subst.: 0,1866 g CO_2, 0,0437 H_2O
$C_{32}H_{34}N_4S_2$ Ber.: 71,37 C; 6,32 H
Gef.: 70,48 C; 6,77 H.

Eine zweite Analyse zeitigte dieselben Resultate. Da auch Diphenyloctan nur ein öliges Dinitroderivat lieferte, wurde von analogen Versuchen Abstand genommen.

Tetranitrierung von symmetrischen Diarylparaffinen.

Um in Benzol oder seine Homologen zwei Nitrogruppen einzuführen, arbeitet man gewöhnlich mit stärkster Salpetersäure- Schwefelsäure-Mischung und führt die Reaktion meistens in der Wärme durch. Um in einem höheren Diarylparaffin, dem Diphenyldecan in jeden Kern zwei Nitrogruppen einzuführen, wandte Borsche[1]) gleichfalls Salpeterschwefelsäuremischung an und führte die Reaktion in der Wärme zu Ende.

Meine eigenen Untersuchungen beim Diphenylhexan ergaben aber, daß die Anwendung von Schwefelsäure den Reaktionsverlauf nur ungünstig beeinflußt. Deswegen wurde bei weiteren Nitrierungsversuchen auf die Versuchsbedingungen, die Städel[2]) bei der Tetranitrierung des Diphenylmethans angewandt hatte, zurückgegriffen. Städel fand es am geeignetsten, das Diphenyl-

[1]) B. **45**, 3718 (1912).
[2]) Ann. **2 18**, 339 (1883).

methan in abgekühlte HNO_3 langsam einzutragen, darauf das Reaktionsprodukt eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen und es dann langsam bis auf 70° zu erwärmen. Die Bildung von Dinitrodiphenylmethan wurde auf diese Weise vollkommen verhindert, und beim Fällen mit Wasser erhielt er nur kristallinisches Tetranitrodiphenylmethan. Diese Bedingungen wurden im wesentlichen auch von mir eingehalten, und die beim Diphenylhexan, sowie dem α-α' und β-β' methylierten Diphenylhexanen ausgeführten Versuche ergaben folgendes:

Läßt man in Salpetersäure von —15° und dem spezifischen Gewicht 1,475 das Diarylparaffin langsam eintropfen und verdünnt alsbald nach Beendigung dieser Operation mit Wasser, so entsteht nur, wie wir gesehen haben, öliges Dinitrosubstitutionsprodukt. Arbeitet man dagegen mit stärkster Salpetersäure (1,525) bei —15° und läßt nach dem Eintropfen des Diarylparaffins einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man festes Tetranitrosubstitutionsprodukt in guter Ausbeute.

Tetranitrodiphenylhexan
$_2(NO_2).C_6H_3.(CH_2)_6.C_6H_3.(NO_2)_2.$

In 200 g bis auf —15° abgekühlte Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,525 ließ ich unter kräftigem Umschütteln 20 g über das Bromid[1]) hergestelltes Diphenylhexan so eintropfen, daß alles Diphenylhexan in 30 Minuten verbraucht war. Darauf nahm ich das Reaktionsprodukt aus der Kältemischung, ließ es zwei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und goß

[1]) Wurde Diphenylhexan verwandt, das über das Chlorid hergestellt war, so ging die Reaktion nur mit sehr schlechter Ausbeute von statten, obgleich dieses Diphenylhexan den richtigen Siedepunkt hatte. Allem Anscheine nach verhinderten geringe Verunreinigungen die Kristallisation des Tetranitroderivates.

dann in eisgekühltes Wasser. Das Tetranitrodiphenylhexan schied sich zunächst in Form eines schweren gelblichen Öles ab, das aber bald erstarrte. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen oder abgesaugt und das erstarrte Öl auf der Nutsche oder in der Reibschale zerkleinert und mit viel Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird es mit Äther in der Reibschale verrieben, um ätherlösliche Produkte (wahrscheinlich unverbrauchtes Diphenylhexan und Dinitrodiphenylhexan) zu entfernen, und darauf aus Alkohol umkristallisiert. Es ist in heißem Alkohol ziemlich schwer löslich und fällt daraus beim Erkalten in schönen, zu Aggregaten vereinigten Kristallnadeln aus, die nach dem Trocknen und Zerreiben ein vollständig farbloses Kristallmehl darstellen, das bei 89—90° schmilzt. Da die Löslichkeit in kaltem Alkohol sehr gering ist, enthält die alkoholische Mutterlauge keine nennenswerten Mengen mehr. In Äther ist das Tetranitrodiphenylhexan so gut wie unlöslich, dagegen löst es sich in Eisessig sehr leicht auf und kann auch daraus in langen Nadeln kristallisiert erhalten werden. Aus 68 g Diphenylhexan wurden 70 g erhalten, d. h. ungefähr 60 % der Theorie.

0,1838 g Subst.: 0,3452 g CO_2, 0,0735 g H_2O
$C_{18}H_{18}N_4O_8$ Ber.: 51,67 % C; 4,30 H
Gef.: 51,41 % C; 4,47 H
0,1461 g Subst.: 17,6 ccm N, 24°, 746 mm
$C_{18}H_{18}N_4O_8$ Ber.: 13,33 % N
Gef.: 13,59 % N

Um zu ermitteln, in welche Stellung zur verbindenden CH_2-Kette die Nitrogruppen eingetreten waren, wurden 2 g Tetranitrodiphenylhexan in 10 ccm Eisessig gelöst, mit der berechneten Menge (6 g) Chromsäureanhydrid (gelöst in ganz wenig Wasser) 48 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung färbte sich grünlich, doch verschwand die rote Farbe nicht ganz. Nach dem Verdünnen mit Wasser und der Reduktion der Chromsäure mit Alkohol und Salzsäure wurde das Chrom mit

Ammoniak vollkommen ausgefüllt und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit abs. Alkohol ausgezogen und der Alkohol verdampft. Es hinterblieb ein grüngefärbter Rückstand, der aus kochendem Wasser umkristallisiert wurde. Er schmolz unter kochendem Wasser und kristallisierte daraus in sternförmig angeordneten gelblichen Nadeln, die nach nochmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt der Dinitrobenzoesäure (179°) (COOH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4) zeigten. Eine Mischprobe mit einem Originalpräparat gab keine Depression.

0,0802 g Subst.: 9,5 ccm N, 23°, 754 mm
$C_7H_4O_6N_2$ Ber.: 13,20 N
Gef.: 13,55 % N.

Auf einen zweiten Beweis dafür, daß die Nitrogruppen in m-Stellung zueinander stehen, wird später noch verwiesen werden.

Tetranitro-β-β'-Dimethyldiphenylhexan.

2,6 g β-β' Dimethyldiphenylhexan wurden nach der beim Diphenylhexan angegebenen Vorschrift für den Eintritt von vier Nitrogruppen nitriert. Das nach dem Verdünnen mit Wasser gewonnene Öl löste sich in Äther auf und schied erst auf Zusatz von Aceton das Tetranitroprodukt kristallisiert aus. Die Ausbeute betrug 1 g. Der Schmelzpunkt lag bei 112—113°.

0,1607 g Subst.: 18,7 ccm N, 21°, 763 mm
$C_{20}H_{22}N_4O_8$ Ber.: 12,55 % N
Gef.: 12,60 % N.

Tetranitro-α-α'-Dimethyldiphenylhexan

$$_2(NO_2).C_6H_3.\underset{CH_3}{CH}.(CH_2)_4.\underset{CH_3}{CH}.C_6H_3.(NO_2)_2$$

wurde in vollkommen analoger Weise erhalten. Es fiel beim Verdünnen der Salpetersäure mit Wasser ebenfalls

ölig aus, wurde dann aber beim Behandeln mit Äther, in welchem es unlöslich ist, kristallinisch. Der Schmelzpunkt lag bei 145—146°. Ausbeute aus 2½ g 2 g Nitroprodukt.

0,1780 g Subst.: 19,8 ccm N, 20° 758 mm
$C_{20}H_{22}O_8N_4$ Ber.: 12,55 % N
Gef.: 12,66 % N.

Tetramine.

Die vollständige Reduktion von mehreren NO_2-Gruppen wird gewöhnlich durch Zinn und Salzsäure vorgenommen. Auch im vorliegenden Falle erwies sich dieses Reduktionsmittel als durchaus anwendbar.

Tetraminodiphenylhexan
$(NH_2)_2.C_6H_3.(CH_2)_6.C_6H_3.(NH_2)_2$.

Je 15 g Tetranitrodiphenylhexan wurden in einem geräumigen, mit Steigrohr versehenen Kolben in 600 ccm konz. Salzsäure suspendiert und mit 180 g Zinn versetzt. Unter Erwärmen auf dem Wasserbade und andauerndem Schütteln ging nach 2 Stunden alles in Lösung, wodurch die Beendigung der Reduktion angezeigt wurde. Noch heiß wurde die Lösung von der nnverbrauchten geringen Menge Zinn abfiltriert, mit viel Wasser versetzt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach ungefähr 10 stündigem schnellem Einleiten von Schwefelwasserstoff, wobei die entstehende Salzsäure durch Ammoniak abgestumpft wurde, war alles Zinn ausgefällt.

Nach dem Abfiltrieren und sorgfältigen Auswaschen der Zinnsulfidrückstände wurde die salzsaure Lösung der Base auf dem Wasserbade eingeengt. Die anfangs farblose Lösung färbte sich dabei rötbraun. Nach dem Erkalten wurde die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt. Sie fiel in weißen Flocken aus, die sich aber bald braun

färbten, und war in heißem Alkohol leicht löslich. Aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert, fiel sie in braunen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 138° aus. Aus der Mutterlauge war nichts mehr zu gewinnen.

0,1207 g Subst.: 0,3191 CO_2; 0,0971 g H_2O
$C_{18}H_{26}N_4$ Ber.: 72,48 C; 8,72 H
Gef.: 72,10 C; 8,99 H.
0,1583 g Subst.: 25,5 ccm N, 20°, 752 mm
$C_{18}H_{26}N_4$ Ber.: 18,80 % N
Gef.: 18,57 % N.

Die Gesamtausbeute aus 50 g Tetranitrodiphenylhexan belief sich auf 21 g Base; theoretische Ausbeute 33 g. Demnach wurden etwa 65 % der Theorie erhalten.

Das Chlorhydrat
$(NH_2)_2.C_6H_3.(CH_2)_6.C_6H_3.(NH_2)_2.4\,HCl$

wurde in alkoholischer Lösung dargestellt; es fällt braun aus und ist in Alkohol und Äther unlöslich, in Wasser dagegen löslich. Zur Reinigung wurde es mit Alkohol ausgekocht. Schmelzpunkt 274—275° unter Aufschäumen. Die Chlorbestimmung mußte nach Carius ausgeführt werden, da sonst die in der Salpetersäure enthaltene salpetrige Säure die Bildung eines schwerlöslichen Farbstoffes herbeiführte. (Siehe später „Bismarckbraun".)

0,1020 g Subst.: 0,1305 g AgCl
$C_{18}H_{30}N_4Cl_4$ Ber.: 31,98 % Cl; Gef.: 31,63%

Das Pikrat $[(CH_2)_3.C_6H_3.(NH_2)_2.(C_6H_2.(NO_2)_3OH)_2]_2$.

aus der alkoholischen Lösung der Base durch ätherische Pikrinsäure in gelben Nadeln gefällt, schmolz nach dem Waschen mit Äther bei 213—215°

0,0986 g Subst.: 16,0 ccm N, 22°, 752 mm
$C_{42}H_{38}N_{16}O_{28}$ Ber.: 18,45 % N
Gef.: 18,58 % N.

Die Benzoylverbindung
$[(CH_2)_3 . C_6H_3 . (NH . CO . C_6H_5)_2]_2$

wurde in Pyridinlösung dargestellt. Einige Zehntel Gramm Base wurden unter Erwärmen in Pyridin gelöst und mit überschüssigem Benzoylchlorid versetzt. Nach einviertelstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Benzoylverbindung mit verdünnter Salzsäure gefällt und mit Natronlauge und Wasser ausgewaschen. Sie bleibt als brauner, amorpher, in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper zurück, der bis 280° nicht schmilzt.

0,2281 g Subst.: 15,0 ccm N, 18°, 747 mm
$C_{46}H_{42}N_4O_4$ Ber.: 7,84 % N
Gef.: 7,58 % N.

Zur Darstellung der **Tetrabenzalverbindung** $[(CH_2)_3 . C_6H_3 . N . CH . C_6H_5)_2]_2$ wurden einige Zehntel Gramm Base in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Benzaldehyd versetzt. Nach einhalbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das festgewordene Reaktionsprodukt zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht. Es ist in Chloroform spielend leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 149—151°.

0,1832 g Subst.: 13,6 ccm N, 16°, 758 mm
$C_{46}H_{42}N_4$ Ber.: 8,61 % N
Gef.: 8,75 % N.

Was die Acetylverbindungen betrifft, so ist bekannt, daß beim m-Toluylendiamin beide NH_2-Gruppen acetyliert werden, wenn man Essigsäureanhydrid auf das Diamin einwirken läßt, daß dagegen nur die in p-Stellung befindliche NH_2-Gruppe angegriffen wird, wenn man mit durch wenig Wasser verdünntem Eisessig arbeitet. Das Gleiche war auch hier der Fall.

Das vierfach acetylierte Tetramin
$[(CH_2)_3 . C_6H_3 \begin{matrix} NH\ CO\ CH_3 \\ NH\ CO\ CH_3 \end{matrix}]_2$

wurde durch 10 Minuten langes Kochen mit einem Überschuß von Essigsäure anhydrid als fester Körper erhalten,

der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Aus Eisessig umgelöst schmolz er unscharf bei 270°.

0,1837 g Subst.: 18,5 ccm N, 18°, 750 mm
$C_{26}H_{34}O_4N_4$ Ber.: 12,02 % N
Gef.: 11,66 % N.

Das Diacetyldiphenylhexandiamin
$[(CH_2)_3.C_6H_3.(NH.CO.CH_3).NH_2]_2$,

in dem nur die beiden p-ständigen, leichter angreifbaren Amingruppen acetyliert sind, wurde in der Weise hergestellt, daß 1,5 g Base und 1,2 g Eisessig mit ein paar Tropfen Wasser in einem mit Steigrohr versehenen Kolben zwei Stunden über offener Flamme gekocht wurden. Nach dem Verdünnen mit Wasser fielen Kristalle aus, die abfiltriert wurden. Das Filtrat gab mit Alkali keine Fällung mehr. Zur Reinigung wurde das Ausgefallene in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder daraus gefällt. Da der Schmelzpunkt noch nicht völlige Reinheit anzeigte, wurde nochmals mit ganz verdünnter Salpetersäure übergossen, wobei ein kleiner Teil nicht in Lösung ging. Aus der salpetersauren Lösung fällte Alkali das reine diacetylierte Amin in weißen Flocken vom Schmelzpunkt 167 bis 168°.

0,1002 g Subst.: 12,9 ccm N, 21°, 752 mm
$C_{22}H_{30}N_4O_2$ Ber.: 14,66 % N
Gef.: 14,79 % N.

Wie bekannt, geben alle m-Diamine durch Einwirkung von salpetriger Säure braune Farbstoffe, die Vesuvine, deren Zusammensetzung sehr kompliziert ist. Ihre Entstehung ist in der Hauptsache so zu denken, daß die salpetrige Säure nicht gleichzeitig auf die beiden NH_2-Gruppen einwirkt, sondern daß zunächst die eine diazotiert wird und mit einem zweiten Molekül Diamin sofort kuppelt. Will man daher die freien Diazoniumsalze oder deren Doppelsalze erhalten, so muß man die Bildung von Bismarckbraun verhindern. Dies geschieht

dadurch, daß man das salzsaure Diamin langsam in eine stark abgekühlte verdünnte Lösung der salpetrigen Säure eintropfen läßt[1]). Auf diese Weise ließen sich auch aus dem Tetraminodiphenylhexan mit Gold- und Platinchlorid die Octazodoppelsalze erhalten.

1) $(Cl_3\,Au\,Cl\,N:N)_2\,C_6H_3.(CH_2)_6.C_6H_3(N:N\,Cl.AuCl_3)_2$

2) $[(CH_2)_6.C_6H_3(N:N\,Cl)_2]_4(Pt\,Cl_4)_4$.

Läßt man unter starker Kühlung die gekühlte 2 % salzsaure Lösung von 0,5 g Base in dünnem Strahle in das Gemisch von 2,5 g Natriumnitrit, gelöst in 20 ccm Wasser, und 20 ccm 30 % Salzsäure fließen, so färbt sich nach einigem Stehen das Reaktionsprodukt gelb und liefert auf Zusatz von Gold- und Platinchlorid die entsprechenden gelb und gelbbraun gefärbten Doppelsalze, die nach dem Auswaschen mit Wasser im Exsikkator getrocknet wurden. Die Doppelsalze verpufften beim Erhitzen nur schwach, machten aber eine Analyse dadurch unmöglich.

β-β'-Dimethyldiphenylhexantetramin

$(NH_2)_2.C_6H_3.CH_2.CH.(CH_3).CH_2.CH_2.CH.(CH_3).CH_2C_6H_3.(NH_2)_2$.

Die Reduktion wurde vollkommen analog der Reduktion des nicht methylierten Dinitrodiphenylhexans durchgeführt. Für 1,8 g Substanz wurden 20 g Zinn und 65 g Salzsäure verbraucht. Das Zinn wurde mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die rohe Base aus heißem Wasser umkristallisiert. Aus 1,8 g Kohlenwasserstoff wurden 0,3 g Base vom Schmelzpunkt 131° erhalten.

0,0948 g Subst.: 14,0 ccm N, 20°, 762 mm

$C_{20}H_{30}N_2$ Ber.: 17,18 % N

Gef.: 17,25 % N.

Partielle Reduktion des Tetranitrodiphenylhexans.

Reduziert man Dinitrotoluol in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür[2]), so wird die in o-Stellung zur CH_3-

[1]) B. **19**, 313 (1886).

[2]) B. **19**, 2161 (1886).

Gruppe befindliche NO_2-Gruppe reduziert. Führt man dagegen die Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium[1]) aus, so wird die in p-Stellung befindliche NO_2-Gruppe reduziert.

Da die Mononitrierungsversuche beim Diphenylhexan die NO_2-Gruppen zum größten Teil höchstwahrscheinlich in die p-Stellung zur CH_2-Kette dirigiert haben, so sollte bei den Versuchen zur teilweisen Reduktion in erster Linie versucht werden, Reduktionsprodukte zu erhalten, die die NO_2-Gruppen in O-Stellung zur CH_2-Kette enthalten und Material zu schaffen, aus dem womöglich nach Eliminierung der NH_2-Gruppen die isomeren Di-ortho-Nitroderivate zu gewinnen wären.

10 g Tetranitrodiphenylhexan wurden in 300 ccm Alkohol suspendiert und mit 80 ccm wäßrigem konz. Ammoniak versetzt. Unter öfterem Umschütteln und unter Kühlung mit Wasser wurde zunächst 2 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet und dann über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde nochmals eine Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei zunächst schmutzigbraun, um gegen das Ende der Reduktion eine orangegelbe Farbe anzunehmen. Das Tetranitrodiphenylhexan hatte sich gelöst, doch hatte sich am Boden etwas von einem gelblich gefärbten Körper niedergeschlagen, von dem abfiltriert wurde. Beim Auskochen mit Alkohol gab er einen weißen Rückstand, der sich als das auch schon von Beilstein und Kuhlberg[1]) erwähnte Ammoniumhyposulfit erwies, und einen aus dem alkoholischen Filtrat beim Erkalten ausfallenden, blättrigen, kristallinischen Niederschlag, der nach nochmaligem Umkristallisieren bei 149 bis 151° schmolz. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, daß man wahrscheinlich das in geringer Menge (etwa 1 g) gebildete Isomere des erstrebten Reduktionsproduktes vor sich hatte, welches die Nitrogruppen in p-Stellung trägt.

---

[1]) Ann. 115, 14 (1870).

0,1512 Substanz: 20,6 ccm N, 20°, 756 mm
$C_{18}H_{22}N_4O_4$ Ber.: 15,64 % N
Gef.: 15,79 % N.

Die abfiltrierte orangefarbene Lösung wurde mit Wasser verdünnt und dadurch das Reaktionsprodukt als orangefarbener, voluminös kristallinischer Niederschlag gefällt. Um etwa abgeschiedenen Schwefel zu entfernen, wurde es trocken mit Schwefelkohlenstoff verrieben und dann aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag unscharf bei 124—126°. Durch 6—7maliges Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol konnte eine geringe Menge eines leichter löslichen Produktes vom Schmelzpunkt 126—127° gewonnen werden, dessen Stickstoffbestimmung die Annahme rechtfertigte, daß es nur in einem Kern teilweise amidiert sei.

0,1038 g Subst.: 13,2 ccm N, 21°, 760 mm
$C_{18}H_{20}N_4O_6$ Ber.: 14,43 % N
Gef.: 14,76 % N.

Der Hauptteil, der bei 124—126° schmilzt, stellte aber im wesentlichen o-Dinitro-p-diamido-diphenylhexan dar.

0,1424 g Subst.: 18,8 ccm, 19°. 762 mm
$C_{18}H_{22}N_4O_4$ Ber.- 15,64 % N;
Gef.: 15,36 % N.

Das salzsaure Salz
$[(CH_2)_3.C_6H_3(NO_2).(NH_2).Hee]_2$

wurde aus alkoholischer Lösung mit Äther in weißen Flocken, die aber bald gelblich wurden, gefällt. Der Schmelzpunkt lag bei 202—205°. Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer löslich und zersetzt sich darin unter Hydrolyse vollkommen in Salzsäure und Base. Dies bedeutet einen auffallenden Unterschied gegenüber dem nur teilweise reduzierten Dinitrotoluol, dessen salzsaures Salz in Wasser leicht löslich ist.

Über einige Doppelfarbstoffe aus Diarylparaffinen.

Die Frage, ob die Verdoppelung eines farberzeugenden Komplexes in einem Molekül auf den Farbton des einfachen Komplexes in verstärkender Weise einwirkt, wurde bei Vertretern der Azo-, Indamin-, Azin- und Triphenylmethanfarbstoffe untersucht,

Azofarbstoffe.

Da das Tetranitrodiphenylhexan die NO_2-Gruppen in m-Stellung zueinander trägt, wie durch die Oxydation bewiesen wurde, dem entsprechend natürlich auch bei der Reduktion nur Di-m-Diamin entstehen konnte, so lag es nahe, die Klassenreaktion aller m-Diamine, die Bildung von

„Bismarckbraun",

auch für unseren Fall anzuwenden.

Bringt man in eine salzsaure Lösung von Diphenylhexantetramin einige Tropfen einer Lösung von Natriumnitrit, so tritt sofort Braunfärbung auf, und nach einiger Zeit beginnt sich ein brauner Farbstoff auszuscheiden, dessen Nüance mit dem aus Toluylendiamin dargestellten Bismarckbraun identisch ist. Der einzige Unterschied scheint nur in der sehr schweren Wasserlöslichkeit des neuen Farbstoffes zu bestehen. Auch beim β-β'-methylierten Diphenylhexantetramin wurde in gleicher Weise eine deutliche Bismarckbraun-Reaktion erreicht.

Das Eintreten dieser Klassenreaktion in beiden Fällen kann natürlich rückschließend auch als Beweis für die Stellung 1-2-4, die die CH_2-Kette und die NO_2-Gruppen in den beiden Benzolkernen einnehmen, angesehen werden.

Bis-Chrysoidin aus Diphenylhexan.

Man diazotiert 0,93 g Anilin, gelöst in 0,71 g = 2 ccm konz. HCl, in gewöhnlicher Weise mit einer 2 % Lösung von 0,69 g Natriumnitrit, indem man peinlichst dafür Sorge trägt, daß nach Beendigung der Reaktion kein

Überschuß von salpetriger Säure mehr vorhanden ist, der zur Bildung von Bismarckbraun Veranlassung geben könnte. Fügt man dazu die Lösung von 1,5 g Diphenylhexantetramin in wenig Salzsäure, so entsteht alsbald ein roter Niederschlag, der, wenn die Farbstoffbildung beendet ist, mit Kochsalz ausgesalzen und abfiltriert wird. Angestellte Vergleichsfärbeversuche mit $^1/_{10}$ % Lösung zeigten, daß die Nüance von der des einfachen Chrysoidins nur wenig verschieden ist.

Um die freie Base des gewonnenen Farbstoffes zu erhalten, wurde die heiße filtrierte wäßrige Lösung mit Natronlauge versetzt. Die Farbbase fiel in gelben Flocken aus, die zum Teil in Wasser kolloidal löslich sind und deshalb ausgesalzen werden mußten. Nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol stellt die Farbbase ein gelbes Pulver dar, das bei 147—150° schmilzt.

Die Stickstoffbestimmung bewies, daß beide Seiten des Diphenylhexantetramins bei der Farbstoffbildung in Reaktion getreten waren.

0,1062 g Subst.: 19,8 ccm N, 19°, 761 mm
$C_{30}H_{34}N_8$ Ber.: 22,13 % N
Gef.: 21,83 % N.

Ein in gleicher Weise beim β-β'-methylierten Diphenylhexantetramin mit 0,01 g Substanz und der berechneten Menge Diazobenzolchlorid angestellter Versuch ergab einen Farbstoff, der die gleiche Färbung auf der Faser erzeugte.

Indamin- und Azin-Farbstoffe.

Zum Vergleichsobjekt wurde hier das Toluylenblau und Toluylenrot gewählt.

Versetzt man die Lösung von 0,9 g Diphenylhexantetramin in wenig Salzsäure mit einer wäßrigen Lösung, von 0,9 g salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin, so entsteht sofort eine grünlichblaue Lösung des Bis-Toluylenblaus. Wird die Lösung mit Natriumacetat versetzt, um die überschüssige Säure abzustumpfen, so fällt der

Farbstoff rein blau aus. Nach einiger Zeit wird er ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet. Er bildet ein metallisch glänzendes schwarzes Pulver, das nicht umkristallisiert werden konnte. Die mit Natronlauge daraus in Freiheit gesetzte Base fiel ölig aus. — Ein Vergleichsfärbeversuch mit dem Wittschen Toluylenblau zeigte, daß die beiden Farbstoffe keinen Nüanceunterschied besitzen.

Toluylenrot.

Wurde die wäßrige Lösung des blauen Farbstoffes eine Viertelstunde lang gekocht, so schlug wie beim Wittschen Toluylenblau die Farbe in Rot um. Doch war hierbei ein Nüanceunterschied mit dem Wittschen Toluylenrot zu bemerken, da das neue Toluylenrot eine etwas violettrote Färbung auf der Faser erzeugte.

Wurden dieselben Versuche mit 0,0108 g β-β'-methyliertem Diphenylhexan und 0,01 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin angestellt, so erhielt man gleichfalls einen reinblauen Farbstoff, der ebenfalls nach einviertelstündigem Kochen in rotviolett überging.

Farbstoffe der Triphenylmethanreihe.

Schön grün färbende Triphenylmethanfarbstoffe lassen sich nach einem Patent der Elberfelder Fabriken[1]) aus m-Diaminen leicht gewinnen, wenn man diese Basen in essigsaurer Lösung mit Tetramethyldiaminobenzhydrol kondensiert. Es entstehen dabei Leucobasen, in denen vor der Oxydation zum Farbstoff, zur Erzielung eines schönen Farbtons, die freien Aminogruppen acetyliert oder benzoyliert werden. Da eine Nachprüfung der Patentvorschriften beim Toluylen-

[1]) D. R. P. 82 634, Friedl. 4. 207.

diamin sehr gute Ergebnisse zeitigte und auch die Kondensation beim Diphenylhexantetramin glatt verlief, war auf diese Weise eine Basis für neue Vergleichsversuche geschaffen.

Kondensation von m-Toluylendiamin mit Benzhydrol.

Die Kondensation wurde genau nach den Patentangaben durchgeführt. 8,1 g Hydrol und 3,66 g Toluylendiamin wurden jedes für sich in der dreifachen Gewichtsmenge 50 % Essigsäure gelöst. Zur Lösung des Toluylendiamins wurden darauf 2,5 ccm Salzsäure = 1,08 g hinzugefügt, die beiden Lösungen vereinigt und gut durchgeschüttelt. Der Farbenumschlag von Blau zum Grün trat fast augenblicklich auf. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit 150 ccm Wasser versetzt und mit Soda bis fast zur Neutralisation abgestumpft. Die Leucobase fiel in weißen Flocken aus, die sich aber bald grünlich färbten. Zur Reinigung wurde sie mit Ligroin ausgekocht; zurück blieb ein blaugefärbtes Harz, während aus der erkalteten Lösung die Leucobase rein weiß ausfiel. Ihr Schmelzpunkt lag unscharf bei 156—158°.

Die **Acetylierung** wurde gleichfalls genau nach den Patentvorschriften vorgenommen. 0,5 g Leucobase wurden in 1—2 ccm Eisessig gelöst und mit 1 g Essigsäureanhydrid versetzt. Unter geringer Erwärmung trat sofort die Umsetzung ein, die durch 10 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade beendet wurde. Nach dem Abfiltrieren der Lösung von einem sehr geringen Rückstande wurde sie mit Ammoniak gefällt. Die acetylierte Leucobase fiel in schmutziggrünen Flocken aus. Sie ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und wurde aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert. So gereinigt, schmolz sie unscharf bei 200°.

Oxydation zum Farbstoff.

0,0916 g acetylierte Leucobase wurden in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer Suspension

von 0,054 g Bleisuperoxyd in wenig Wasser durchgeschüttelt. Die Lösung färbte sich sofort grün und färbte Wolle in schönem grünem Ton an.

Kondensation von Diphenylhexantetramin mit Benzhydrol.

Die Angaben des Patents wurden auf diesen besonderen Fall genau übertragen. 2 g Tetramin und 3,6 g Hydrol wurden jedes für sich in der dreifachen Gewichtsmenge 50 % Essigsäure gelöst. Zur Lösung des Tetramins wurden darauf 1,2 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt und die beiden Lösungen in der Reibschale miteinander verrieben. Die Kondensation trat sofort ein, denn es erfolgte alsbald Farbenumschlag von Blau zu Grün. Das Reaktionsprodukt wurde darauf in etwa 50—100 ccm Wasser gegossen und mit Soda bis fast zur Neutralisation abgestumpft. Die Leucobase wurde dadurch in weißen Flocken gefällt, die sich aber schon während des Filtrierens hellblau färbten. Zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht, hinterließ sie einen in Äther, Ligroin und Petroläther unlöslichen Rückstand, während die alkoholische Lösung, mit Wasser versetzt, eine geringe Fällung von schmutzig grünen Flocken gab. Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde nochmals in Chloroform gelöst und daraus mit Alkohol gefällt. Er stellt nach dem Trocknen ein braunes Pulver dar, das beim Liegen an der Luft sich blau färbt. Es schmilzt bei 222°. Ausbeute 2 g.

0,0800 g Subst.: 9,4 ccm N, 21°, 765 mm

$C_{52}H_{66}N_8$ Ber.: 13,96 % N

Gef.: 13,72 % N.

Zwei Kohlenwasserstoffbestimmungen ergaben in guter Übereinstimmung für Kohlenstoff um 2 % zu niedrige Werte, während die Resultate für Wasserstoff übereinstimmten.

Der aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällte Anteil wurde nach dem Trocknen mit Ligroin ausgekocht. Zurück blieb dabei ein dunkelblaues Harz,

während aus der erkalteten Lösung weiße Flocken ausfielen, die bei 159° sinterten und bei 164° schmolzen.

Die Annahme, daß es sich hierbei um ein Reaktionsprodukt handelte, welches nur auf einer Seite mit dem Hydrol sich kondensiert hatte, mußte fallengelassen werden, da sich für diesen Körper 15,20 % Stickstoffgehalt berechnen, während die Analyse nur 11,04 % Stickstoff ergab. Jedenfalls war es nur stark verunreinigtes Hydrol.

Acetylierung der Leucobase.

0,5 g Leucobase wurden in einem mit Steig- und Chlorkalciumrohr versehenen Kolben in 2 ccm Eisessig gelöst und mit 2 g Essigsäureanhydrid versetzt. Nach einhalbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde mit Wasser verdünnt, von geringen Unreinigkeiten abfiltriert und mit Ammoniak gefällt. Die acetylierte Leucobase fiel in grünen Flocken aus, die in Chloroform und Alkohol leicht löslich waren. Um geringe Beimengungen oxydierter Leucobase zu entfernen, wurde sie mit Zinn und Salzsäure reduziert. Schon nach kurzem Erwärmen wurde die farblos gewordene Lösung abfiltriert und mit Ammoniak gefällt. Der Schmelzpunkt der nunmehr völlig farblosen Leucobase lag bei 254—256°.

0,0926 g Subst.: 9,0 ccm N, 19°, 762 mm

$C_{60}H_{74}O_4N_8$ Ber.: 11,55 % N

Gef.: 11,39 % N.

Die Ausbeute betrug 0,2 g.

Oxydation des salzsauren Salzes der acetylierten Leucobase zum Farbstoff.

0,097 g Base wurden in 0,44 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit einer Suspension von 0,054 g Bleisuperoxyd in wenig Wasser durchgeschüttelt. Die Lösung färbte sich sofort tiefgrün und färbte Wolle in schönen olivgrünen Nüancen an.

Untersuchungen über das pharmakologische Verhalten des Diphenylhexantetramins.

Es ist bekannt, daß m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin starke Gifte sind, die nach Untersuchungen von Professor E. Pick schon in geringer Dosis einen Zerfall der roten Blutkörperchen hervorrufen und dadurch schnell tödlich wirken. Es lag daher nahe, ein Diarylparaffintetramin, das ja als verdoppeltes Toluylendiamin aufgefaßt werden kann, auch auf seine physiologische Wirkung zu untersuchen. Herr Professor Pick vom Wiener pharmakologischen Institut hatte die Liebenswürdigkeit, diese Untersuchungen beim Diphenylhexantetramin durchzuführen. Sie ergaben das überraschende Resultat, daß das Tetramin selbst in einer großen Dosis keine ungünstige Wirkung auf das Versuchstier hervorbrachte.

Lebenslauf.

Ich, Otto Koscielski, katholischer Konfession, wurde am 15. Dezember 1887 als Sohn des verstorbenen Hüttenobermeisters Nikodem Koscielski zu Zabrze OS. geboren. Von Ostern 1893 bis Ostern 1898 besuchte ich die Volksschulen zu Zabrze OS. und Beuthen OS. Darauf trat ich in die Ober-Realschule zu Beuthen OS. ein, die ich Ostern 1907 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte zunächst in Breslau und München zwei Semester Rechtswissenschaft, um mich dann dem Studium der Chemie zuzuwenden. Im Wintersemester 1911/12 bestand ich in München das Verbandsexamen, kehrte wieder nach Breslau zurück, wo ich mich seit Weihnachten 1911 mit der vorliegenden Arbeit beschäftigte. Am 28. Mai 1913 bestand ich das Examen rigorosum.

Meine akademischen Lehrer waren folgende Herren Professoren und Dozenten: Brentano, Fischer, Grueber, Hellmann, Leonhard, Lotz, Schott, Wolff. —

v. Bayer, Biltz, v. Braun, Dimroth, v. Groth, Hofmann, Hintze, Lummer, Piloty, Prandtl, Pfeiffer, Röntgen, Sackur, Sachs.

Allen diesen Herren spreche ich meinen aufrichtigsten Dank aus.

Lebenslauf.